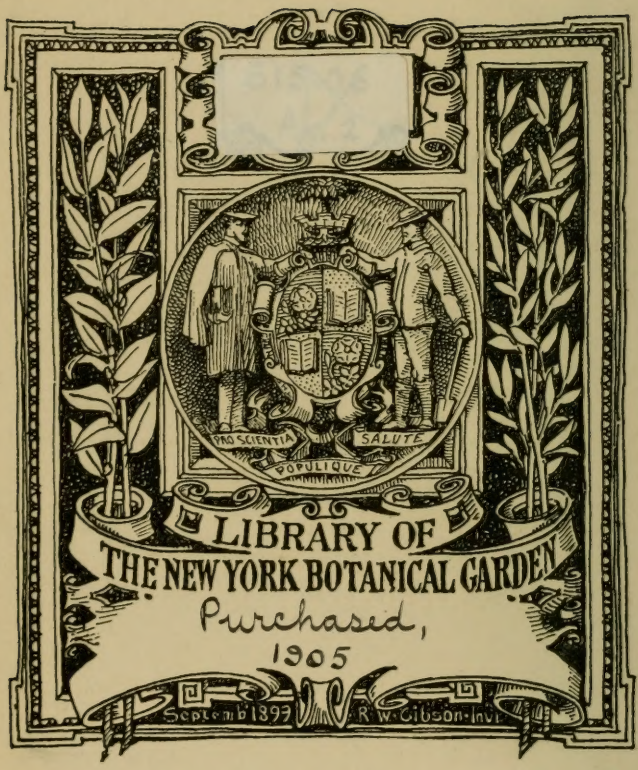

PRO SCIENTIA
SALUTE
POPULIQUE
LIBRARY OF
THE NEW YORK BOTANICAL GARDEN
Purchased,
1905
Septemb 1897
R. W. Gibson Invt.

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und H. Beckurts.

LIBRARY
NEW YORK
BOTANICAL
GARDEN

Band 243.

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1905.

XA
.R4682
Bd.243

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 243. Heft 1.

LIBRARY
NEW YORK
BOTANICAL
GARDEN

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1905.

Ausgegeben den 27. Februar 1905.

INHALT.

Seite

E. Rupp und **Ph. Nöll**, Ueber die Bestimmung des Quecksilbers in organischen Quecksilberverbindungen 1
H. Kiliani, Ueber Digitonin 5
J. Gadamer, Ueber die Konstitution der Pseudoammoniumbasen mit Berücksichtigung der Alkaloide und deren Umwandlungsprodukte (Berberin und verwandte Basen) 12
Derselbe, Ueber die Einwirkung von Amylalkohol auf Chloraläthylalkoholat 30
Derselbe, Ueber das Berberin 31
Derselbe, Ueber die Kondensation von Pseudoammoniumbasen mit Hydroxylamin und p-Dimethylamidoanilin 43
D. Bruns, Ueber Kondensationsprodukte der Opiansäure 49
Derselbe, Ueber das Tarkoninmethyljodid und seine Beziehungen zu Cotarnin und Hydrocotarnin 57
E. Rupp, Ueber Ameisensäure und deren titrimetrische Bestimmung . . 69
E. Schmidt, Versuche zur Synthese des Ephedrins 73
R. Gaze, Notiz über den Harnstoff 78
G. Frerichs, Qualitativer Nachweis von Salpetersäure durch die Diphenylaminreaktion 80

Eingegangene Beiträge.

P. Echtermeyer, Ueber das ätherische Oel von Achillea nobilis.
H. Beckurts, Beiträge zur Kenntnis der Angosturabasen.
Derselbe, Ueber die Einwirkung von Brom auf Strychnin.
A. Tschirch, Ueber den Harzfluß.

(Geschlossen den 13. II. 1905.)

Diese Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften (in der Regel monatlich einmal) in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang Mk. 12,—.

Alle Beiträge für das „Archiv" sind an die

Archiv-Redaktion

Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder Herrn Geh. Med.-Rat Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig, alle die Anzeigen u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an den

Deutschen Apotheker-Verein

Berlin C. 2, Neue Friedrichstr. 43

einzusenden.

Anzeigen.

1/1 Seite zum Preise von M 50.—; 1/2 Seite zum Preise von M 30.—; 1/4 Seite zum Preise von M 20.—; 1/8 Seite zum Preise von M 10.—. Die Grundschrift ist Petit. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 4200 — M 10.—. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

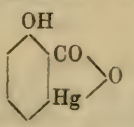
182. Ueber die Bestimmung des Quecksilbers in organischen Quecksilberverbindungen.

Von E. Rupp und Ph. Nöll.

(Eingegangen den 19. XII. 04.)

In Gemeinschaft mit L. Krauß veröffentlichte in den Ber. d. D. Chem. Ges.[1]) der eine von uns eine titrimetrische Bestimmung des Quecksilbers mit $^n/_{10}$ Rhodanlösung.

Wir suchten dieselbe auf das offizinelle *Hydrargyrum salicylicum* auszudehnen, für welches das Arzneibuch eine gravimetrische Bestimmungsweise vorschreibt, die nach der dort gegebenen Fassung überhaupt nicht ohne weiteres durchführbar ist. Der Grund dafür liegt in den eigenartigen Konstitutionsverhältnissen dieser Quecksilberverbindung, die nach Dimroth gar kein Salz der Salicylsäure ist, sondern ein Kernsubstitutionsprodukt von folgender Formel



darstellt. Aus dieser wird das Quecksilber glatt durch Jod eliminiert unter Bildung von Jodsalicylsäure.

Diese Reaktion verwertete der eine von uns zur Titration des Hydrargyrum salicylicum[2]). Wie sich zeigte, werden hierbei etwas zu niedrige Quecksilberwerte erhalten, welche beweisen, daß das offizinelle Präparat noch geringe Mengen anders konstituierter Quecksilberverbindungen enthält.

Mit Hilfe der Rhodanmethode ist es uns nun möglich geworden, den gesamten Quecksilbergehalt titrimetrisch zu ermitteln.

Zu diesem Zwecke ist es zunächst erforderlich, das Quecksilber in lösliche Form überzuführen. Hierzu sind nicht verwertbar Salzsäure, da das Quecksilberchlorid sich nicht mit Rhodanammonium um-

[1]) XXXV, 2015.

[2]) Arch. d. Pharm. 239, 114.

setzt, noch Salpetersäure, die eine durch Nitroprodukte intensiv gelb gefärbte Lösung gibt, in der keinerlei Indikatorumschlag erkennbar ist.

Löst man in konzentrierter Schwefelsäure, so entstehen zunächst ebenfalls intensiv gefärbte Lösungen, die jedoch wasserhell werden, wenn man das Reaktionsprodukt auf freier Flamme weiter erhitzt, die Sulfoprodukte der Salicylsäure also einfach nach Kjeldahl verbrennt.

Es erwies sich als zweckentsprechend, der konzentrierten schwefelsauren Lösung einen Zusatz von reinem chlorfreiem Kaliumsulfat zu machen. Es gelingt so, offenbar begünstigt durch die Kontaktwirkung des entstehenden Quecksilbersulfats, in 15—30 Minuten die Reaktion zu Ende zu bringen.

Die völlig farblose Lösung läßt sich nach der Verdünnung mit Wasser scharf durch Rhodanammonium im Sinne der Gleichung

$$HgSO_4 + 2\,NH_4SCN = Hg(SCN)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

titrieren. Als Indikator dient hierbei die Ferriammoniumsulfatlösung 1 = 10 des Arzneibuches.

Berechnung:

1	Quecksilbersalicylat	= 1	Mercurisulfat
1	Mercurisulfat	= 2	Rhodanammonium
1	Quecksilbersalicylat	= 2	„
336	g „	= 2	„
168	„ „	= 1	„
16,8	g „	= 1000	ccm $^n/_{10}$ Rhodanlösung
0,0168	g „	= 1	„ „ „

Das untersuchte Präparat wurde zunächst einer gravimetrischen Gehaltsermittelung unterworfen, zu der 0,365 g im verschlossenen Kölbchen mit 20 ccm offizineller konzentrierter Salzsäure auf dem Dampfbade solange erhitzt wurden, bis klare Lösung erfolgt war. Aus dieser wurde nach der Verdünnung auf ca. 300 ccm und vorhergegangener Neutralisation mit $^n/_1$ Kalilauge das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff gefällt. Es wurden dabei 0,237 g HgS gefunden, entsprechend einer Menge von 0,3432 g reinem Salicylate in 0,365 g angewandter Substanz = 94,02 %.

Die angestellten Versuchsreihen waren die folgenden: Im offenen Reagierrohr wurden 0,3 g Hydrarg. salicylic. mit 4 g Kaliumsulfat und 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf dem Drahtnetze bis zur Entfärbung erhitzt und dann nach der Verdünnung titriert.

Die erhaltenen Werte sind stark schwankender Natur und durchweg zu niedrig. Der Grund hierfür ist ein doppelter.

Das bei der Reaktion entwickelte Schwefeligsäureanhydrid wirkt reduzierend auf das Mercurisulfat ein, es entsteht Mercurosulfat, welches nur halbsoviel Rhodanlösung verbraucht

$$Hg_2SO_4 + 2\,NH_4SCN = Hg(SCN)_2 + Hg + (NH_4)_2SO_4.$$

Es ist dies erkennbar an dem grauen Farbenton, den das Titrationsgemisch bisweilen annimmt und läßt sich nachweisen durch den mit Natriumchlorid im Sulfierungsgemische entstehenden Niederschlag von Mercurochlorid.

Wir konnten diesem Uebelstande dadurch begegnen, daß nach erfolgter Entfärbung des Sulfierungsgemisches ein Oxydationsmittel zugesetzt wurde. Sehr geeignet erwies sich als solches Kaliumpermanganat.

	Reaktionsdauer	$^n/_{10}$ Rhodanverbrauch	Oxydationszusatz
1.	20 Minuten	16,3 ccm	
2.	20 „	16,1 „	
3.	20 „	15,9 „	
4.	20 „	16,2 „	
5.	30 „	16,1 „	
6.	10 „	15,55 „	
7.	10 „	15,1 „	
8.	15 „	16,05 „	Salpetersäure
9.	15 „	16,5 „	„
10.	15 „	16,3 „	Kaliumnitrat
11.	7 „ hoch erhitzt	16,3 „	Kaliumpermanganat
12.	25 „ niedrig erhitzt	16,6 „	„
13.	25 „ „ „	16,68 „	„
14.	10 „ „ „	16,4 „	„
15.	20 „ „ „	16,8 „	„

Die Konstanz der Resultate war auch darnach noch keine befriedigende, wie die Versuche 11—15 zeigen. Es beruht dies auf der Flüchtigkeit des Mercurisulfates während der mehr oder weniger langen Erhitzungsdauer.

Nach Benutzung eines Steigrohres ließ sich diese Fehlerquelle vermeiden, so daß nunmehr gut stimmende und konstante Titrationswerte erhalten wurden.

16,77 ccm
16,76 „
16,77 „
} = 99,85 % des berechneten Wertes von 16,79 ccm.

(16,77 ccm = 0,28179 g Mercurisalicylat = 93,93 % angewandter Substanz.)

Während der Titration ist das mit Wasser verdünnte und mit dem Indikator versetzte Reaktionsprodukt des öfteren lebhaft umzuschwenken, um das Mercurirhodanid zur Abscheidung anzuregen. Es läßt sich dann in dem milchig weißen Titrationsgemische, die den Endpunkt anzeigende Eisenrhodanidrötung mit Leichtigkeit erkennen.

In kurzer Zusammenfassung ist das Verfahren wie folgt zu handhaben:

0,3 g des Präparates werden mit 4 g Kaliumsulfat und 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure in einem ca. 150 ccm fassenden Kochkölbchen zusammengebracht und dieses durch einen einfach durchbohrten Korkstopfen verschlossen, welcher ein 40—50 ccm langes Steigrohr trägt, das sich am oberen Ende zweckmäßig trichterförmig erweitert. Man erhitzt sodann in geneigter Stellung auf dem Drahtnetze zum leichten Sieden solange, bis die Mischung wasserklar geworden ist. Nunmehr läßt man durch das Trichterrohr, um dieses auszuspülen, 5—10 ccm konzentrierte Schwefelsäure in das Reaktionsgemisch einlaufen, worauf das Steigrohr entfernt wird. Alsdann gibt man sofort einige Körnchen Kaliumpermanganat (0,1—0,2 g) hinzu, so daß das Reaktionsgemisch sich rot färbt. Hierauf wird nochmals einige Augenblicke auf dem Drahtnetz erhitzt, um die Permanganatfärbung zum Verschwinden zu bringen.

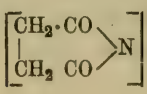
Nach dem Erkalten verdünnt man die Flüssigkeit mit Wasser auf ein Volumen von ca. 100 ccm, läßt abermals völlig erkalten, gibt dann ca. 2 ccm Eisenalaunlösung als Indikator hinzu und titriert unter fortgesetztem Umschütteln mit $^n/_{10}$ Rhodanlösung auf eintretende Braunrotfärbung. Es entspricht 1 ccm von dieser 0,010015 g Hg.

Um das Verfahren an einem weiteren Präparate zu erproben, wurde in ganz entsprechender Weise geprüft das

Hydrargyrum succinimidatum.

0,3 g Substanz wurden mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 4 g Kaliumsulfat mineralisiert. Es bedurfte hierzu einer 15 Minuten langen Erhitzungsdauer. Der $^n/_{10}$ Rhodanverbrauch belief sich bei den angestellten Versuchen auf 15,2—15,22 ccm.

Berechnung:



$\cdot Hg = HgSO_4 = 2$ Rhodan.

396 g = 2 „
198 „ = 1 „
0,0198 g = 1 ccm $^n/_{10}$ Rhodanlösung.
0,3011 „ = 15,21 „ „ „

Angewandt: 0,3 g = 100 %
Gefunden: 0,3011 g = 100,37 %.

In der dieses Präparat betreffenden Literatur, das eines der gangbareren organischen Quecksilberverbindungen darstellt, werden Identitätsreaktionen gänzlich vermißt. So schreibt z. Z. B. Fischer[1]):

[1]) Die neueren Arzneimittel, V. Aufl., 36.

Charakteristische Reaktionen, die namentlich den in diesem Präparat enthaltenen Succinimidrest nachzuweisen erlauben, sind zur Zeit nicht bekannt.

Nachstehend möchten wir zwei auf bekannte Vorgänge sich stützende Reaktionen anfügen, die schon mit sehr geringen Substanzmengen einen Identitätsnachweis auszuführen gestatten.

0,1 g des Präparates erhitzt man in einem trockenen Reagierrohr mit der 5 fachen Menge Zinkstaub. In die sich entwickelnden Dämpfe wird ein mit konzentrierter Salzsäure befeuchteter Tannenholzspan eingesenkt. Dieser färbt sich alsbald rot zufolge gebildeten Pyrrols.

Versetzt man die wässerige Auflösung des Präparates 0,1 : 10 mit dem doppelten Volum Barytwasser oder Kalkwasser, so tritt bei ersterem rascher, bei letzterem langsamer eine weiße Fällung auf, die sich beim Erwärmen oder längerem Stehen grauschwarz färbt. Die Fällung muß aus einer Quecksilberamidoverbindung bestehen, deren Bildung durch das der Alkalispaltung

$$\begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ | \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} \!\!>\!\! NH + 2\,HOH = NH_3 + \begin{matrix} CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CH_2 \cdot COOH \end{matrix}$$

entstammende Ammoniak ermöglicht wird.

Mitteilung aus der medizinischen Abteilung des Universitäts-Laboratoriums Freiburg i. B.

Ueber Digitonin.

Von H. Kiliani.

(Eingegangen den 21. XII. 1904.)

Vor drei Jahren veröffentlichte Cloëtta[1]) eine Abhandlung über Digitalisglykoside, welche mich zu einer sofortigen Erwiderung veranlaßte, die ich an Schmiedeberg als Herausgeber des betr. Archivs sandte; letzterer antwortete mir aber, er werde meiner Publikation einige Bemerkungen beifügen, welche dartun sollen, daß sein amorphes und mein krystallisiertes Digitonin verschiedene Körper sind. Dies erschien mir damals unbegreiflich und ich entschloß mich deshalb sofort zu persönlicher Rücksprache mit Schmiedeberg. Hierbei zeigte er mir nun das Verhalten seines Digitonins beim Er-

[1]) Arch. f. exper. Path. u. Pharmak. **45**, 435 [1901].

hitzen mit konzentrierter Salzsäure (granat- oder violettrote Färbung)[1]): Diese Reaktion hatte ich tatsächlich vorher niemals gesehen und deshalb zog ich meine damalige Erwiderung zurück, um vorerst neue Versuche anzustellen; hierzu fand ich aber erst in den letzten Wochen Zeit.

Schmiedeberg hatte mir damals auch den Rest seines Original-Digitonins (0,154 g) übergeben und dieses untersuchte ich sofort. Die Lösung des Präparates in 8 Teilen 85%igen Alkohols lieferte nach vorsichtiger Sättigung mit Aether eine schwache Kruste von deutlichen Krystallwärzchen, welche nach dem Abgießen der Mutterlauge und Abspülen mit ätherhaltigem Alkohol (von gleicher Konzentration) beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure nur mehr eine leise Andeutung von Violett ergaben, während der nicht mehr krystallisierende Trockenrückstand der Mutterlauge diese Reaktion in äußerst starkem Grade zeigte; bei den Krystallen war dieselbe offenbar nur noch deshalb zu beobachten, weil die kleine Substanzmenge eine quantitative Abtrennung der Mutterlauge unmöglich machte. Schmiedeberg's Original-Digitonin bestand also zweifellos aus einem Gemenge und nach der Darstellung desselben konnte dies auch garnicht anders sein. Aber auch das l. c. von Cloëtta beschriebene „amorphe Digitonin" ist noch ein Gemenge, wie ich unten zeigen werde.

Vorher muß eine frühere Abhandlung[2]) Cloëtta's besprochen werden, und zum Verständnisse des Folgenden ist vorauszuschicken, daß ich die Krystallisationsfähigkeit des Digitonins im Jahre 1891 auffand[3]) und schon damals, sowie namentlich auch im Jahre 1893 ganz zuverlässige Vorschriften[4]) für die Darstellung der reinen und selbstverständlich auch rein weißen Substanz angab; über letztere schrieb ich (Ber. **24**, 3952):

„Das aus 85%igem Alkohol krystallisierte Digitonin nimmt an der Luft sehr leicht konstantes Gewicht an und enthält dann 5 Mol. Krystallwasser, welches rasch bei 110° entweicht".

Ich habe ferner festgestellt[5]), daß das Digitonin im Gegensatze zum Digitalin etc. „nicht die geringste Färbung" in eisenhaltiger Eisessig-Schwefelsäure hervorruft, wenn man die (abgeänderte Keller'sche) Reaktion in richtiger Weise ausführt.

Man vergleiche nun hiermit die Angaben Cloëtta's (1. Abhdlg. S. 424) über das Vorkommen des Digitonins in den Digitalisblättern:

[1]) Ebenda **3**, 20.
[2]) Arch. f. exper. Path. u. Pharmak. **41**, 421 [1898].
[3]) Ber. **24**, 339, 3952.
[4]) Arch. d. Pharm. **231**, 460.
[5]) Arch. d. Pharm. **234**, 275, 276 [1896].

„Der durch die Aetherfällung erhaltene Körper stellt im frischen Zustande eine leicht zerfließliche Masse dar, die sich an der Luft rasch dunkelgelb färbt". „Bei Anwendung der Keller'schen Reaktion" entsteht nur eine „unbestimmte gelbbraune Farbenzone", und heiße Salzsäure erzeugt eine Violettfärbung; dann kommt eine unter diesen Umständen völlig wertlose Analyse und hierauf der Satz: „Nach alledem wird wohl kein Zweifel mehr bestehen, daß dieser Körper identisch ist mit dem von Schmiedeberg aus den Digitalissamen dargestellten Digitonin".

Cloëtta hat mit diesen Versuchen, ebensowenig wie Keller[1]) das Vorkommen des Digitonins in den Blättern bewiesen, und wenn es ihm später (2. Abhdlg. S. 440) gelungen ist, durch Verarbeitung von 5 kg Blättern Krystalle zu gewinnen, deren „Menge (nach der Reinigung) gerade zu einer Schmelzpunktsbestimmung reichte", so beweist dies nur, daß die Frage über jenes Vorkommen die aufgewendete Mühe nicht verdient: Wenn sich das Digitonin wirklich in den Blättern vorfindet, so kann es sich — zum wesentlichen Unterschiede von den Samen — nur um Spuren handeln[2]).

In der 2. Abhandlung beschreibt nun Cloëtta sein „amorphes Digitonin" als einheitliche Substanz. Er „versucht zunächst, das von Kiliani angegebene krystallinische Digitonin in möglichst reiner Form darzustellen", verwendet dazu aber merkwürdigerweise nicht meine Methode, welche auch nach der älteren Vorschrift an Bequemlichkeit, Einfachheit und Sicherheit nichts zu wünschen übrig läßt, sondern er

---

[1]) Ber. d. pharm. Ges. 7, 125 und 317.

[2]) Noch schlimmer steht es mit den Ausführungen Cloëtta's am Schlusse seiner 2. Abhandlung. Er will dort beweisen, daß das Digitoxin, das besonders wirksame Prinzip der Blätter, auch in den Samen vorkommt. Er gewinnt „gelbe, nicht krystallinische Krusten, die eine ganz reine Digitoxinreaktion geben. . . . Da eine Krystallisation nicht zu erzielen war, wurde mit dem amorphen Pulver (0,1515 g) eine Verbrennung ausgeführt". Dieselbe stimmt ungefähr — und: „Die Gegenwart des Digitoxins in den Samen ist damit erwiesen"! Cloëtta hat offenbar ganz vergessen, was er früher (1. Abhandlung, S. 425) selbst schrieb: „Von allen Digitalisbestandteilen ist das Digitoxin am leichtesten rein darzustellen". Wenn er hier mit 0,15 g Substanz keine Krystallisation erzielen konnte, so darf er trotz Farbenreaktion, Analyse und physiologischer Wirkung nicht behaupten, daß „Digitoxin" vorlag; in welcher Beziehung dieses vorzüglich charakterisierte chemische Individuum zu seiner Substanz steht, dafür ist er uns noch den Beweis schuldig. Ich habe seit 1889 mindestens 20 kg *Digit. germanic.* verarbeitet und bin dabei niemals auf das mir sehr wohl bekannte Digitoxin gestoßen; sicherlich können auch hier — wie im obigen Falle beim Digitonin — bei etwaigem Vorkommen nur wechselnde Spuren vorliegen.

benutzt zur Verarbeitung des Aetherniederschlages aus dem *Digit. germanic.* ein weit umständlicheres Verfahren. Er erhält hierbei „dünne Nadeln; beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure entsteht eine schwache, rotviolette Färbung, bei Anwendung der Keller'schen Reaktion an der Berührungsstelle von Eisessig und Schwefelsäure eine rosa Zone". Durch weiteres Umkrystallisieren gewinnt er endlich Krystalle, „welche nur noch undeutliche Rotfärbung liefern", und er fügt hinzu, „daß bei den Präparaten von Kiliani diese Reaktion offenbar durch Beimengung eines anderen Körpers bedingt war". Ich habe aber bezüglich der Eisessig-Schwefelsäure das gerade Gegenteil angegeben (vergl. oben) und beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure tritt ganz selbstverständlich variable „Gelb- bezw. Rot"-Färbung auf, weil der abgespaltene Zucker sofort der Zersetzung unterliegt; nur hierauf und nicht etwa auf Schmiedeberg's Violettreaktion bezog sich meine frühere Angabe (Ber. **24**, 341).

Cloëtta trocknet dann seine Krystalle — trotz meiner bestimmten Angabe — nicht bei 110° (was ca. 1½—2 Stunden erfordern würde), sondern im Vakuum über Schwefelsäure, was „ca. 3 Monate in Anspruch nahm", und erhält dann bei der Analyse unbrauchbare Werte, weshalb er noch 4 Tage im Vakuum bei 70° trocknet; jetzt findet er

C 54,89, H 7,72
„ 54,96, „ 7,72.

Ich fand

C 54,42, H 7,56[1])
„ 54,96[2]) —

Daraus folgert Cloëtta die Formel $3(C_{28}H_{47}O_{14}) + H_2O$ und durch nochmalige Krystallisation aus nahezu absolutem Alkohol will er endlich Werte erhalten haben, welche genau der Formel $C_{28}H_{47}O_{14}$ entsprechen, sodaß sich gegenüber meiner ursprünglichen Auffassung ein Plus von CH ergäbe, was sogar den Referenten des Zentralblattes (1901, I, 1103) veranlaßte, sofort ein (?) beizusetzen. Außerdem scheint Herrn Cloëtta ganz unbekannt zu sein, daß nach den Publikationen von Edinger[3]), sowie von mir und Windaus[4]) (1899) von C_{27} und C_{28} überhaupt keine Rede mehr sein kann, daß es sich vielmehr höchstens um C_{54} bis C_{57} handeln könnte, und aus der Abhandlung von mir und Windaus, namentlich aber aus der Dissertation des letzteren, kann er auch entnehmen, daß zur Zeit eine Diskussion

---

[1]) Ber. **24**, 340.
[2]) Umgerechnet aus der Analyse d. wasserh. Subst.: ibid. 3952.
[3]) Ber. **32**, 339.
[4]) Ebenda 2201.

über ein Plus von 1 oder sogar 2 und 3 C bei einer derartigen Formel völlig zwecklos ist.

Aus den Mutterlaugen des krystallisierten Digitonins stellte nun Cloëtta sein zweites „amorphes" Digitonin dar, wobei er zur möglichst vollständigen Abscheidung des krystallisierten Digitonins wieder nicht meine genauen Angaben[1]), sondern eine besondere Versuchskombination benützt: Eine Lösung in ca. 30%igen Alkohol wird mit Aether gesättigt und 48 Stunden auf Eis gestellt; „fällt nach dieser Zeit nichts mehr aus, so darf man annehmen, daß die Lösung kein krystallisiertes Digitonin mehr enthält". Aus dem Trockenrückstande der so bereiteten „Lösung a" wird schließlich das „amorphe Digitonin" durch eine Mischung von gleichen Volumen absoluten Alkohols und Chloroform ausgezogen und wieder durch Aether gefällt: „Der so erhaltene weiße Niederschlag ist äußerst hygroskopisch und färbt sich durch Wasseranziehung sofort gelb". Als besonders charakteristische Eigenschaften werden hervorgehoben die Leichtlöslichkeit in dem angegebenen Alkohol-Chloroform-Gemisch und die Violettfärbung beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure; als Beweis für die Einheitlichkeit soll nach Cloëtta gelten die Uebereinstimmung der Analysen dreier Präparate von gleichartiger Darstellung (gefunden: C 54,31, H 7,77).

Um nun die Arbeitsmethode und die Folgerungen Cloëtta's auf Brauchbarkeit und Richtigkeit zu prüfen, mußte ich naturgemäß ausgehen von dem Verdunstungsrückstande der Digitonin-Mutterlauge[2]), welche mir in reichlicher Menge zur Verfügung stand. Dieses Material mußte auf Grund seiner Darstellung genau entsprechen der „Lösung a", welche Cloëtta (2. Abh. S. 437) auf weit umständlicherem Wege gewonnen hatte; festzustellen war nur noch, ob dasselbe Cloëtta's Probe auf vollendete Beseitigung des krystallisierten Digitonins bestehen würde: dies war der Fall; eine Lösung des Materials in 3 Teilen 30%igem Alkohol, mit 1 Teil Aether durchgeschüttelt (wobei 2 Schichten entstanden), lieferte bei 24stündigem Stehen in kaltem Raume und bei weiterem Stehenlassen im Eis keine Spur einer Krystallisation. Ein weiterer Versuch lehrte aber sofort, daß diese Probe ungenügend ist. Als ich nämlich 75 g genau gleichartigen Materials in 5 Teilen 85%igen Alkohols löste und dasselbe durch allmählichen Zusatz von Aether in 4 Fraktionen zerlegte, konnte ich aus der 3. Fraktion mittelst 85%igem Alkohol ohne Schwierigkeit krystallisiertes Digitonin mit allen bekannten Eigenschaften gewinnen,

---

[1]) Arch. d. Pharm. **233**, 303 (1895).
[2]) Ber. **34**, 3562.

obwohl dessen Menge in dem verwendeten Mutterlaugenmaterial kaum mehr als 5% betragen dürfte; im übrigen erwies sich dieser geringe Digitoningehalt für die weitere Verarbeitung nicht als hinderlich.

Zunächst habe ich dann eine Portion meines Materials möglichst genau nach Cloëtta (2. Abhdlg. S. 441 und 442)[1]) behandelt und so eine Substanz gewonnen, welche wohl die Eigenschaften des sogenannten amorphen Digitonins (Leichtlöslichkeit in Alkohol-Chloroform und Violettfärbuug durch heiße Salzsäure) besaß, aber einen höheren C-Gehalt ergab[2]):

0,2404 g vakuumtr. Subst. 0,487 g CO_2 und 0,1687 g H_2O. Gefunden C 55,25, H 7,85. (Bei Cloëtta C 54,31.)

Die Methode Cloëtta's ist aber so umständlich und langwierig, daß sie für die Verarbeitung größerer Mengen Material kaum in Betracht kommen kann. Dagegen erhält man rasch und leicht aus dem nach meiner Vorschrift (Ber. **34**, 3562) bereiteten Mutterlaugenmaterial Produkte, welche Schmiedeberg's Salzsäurereaktion besonders schön geben, wenn man folgendes Verfahren benutzt:

1 Teil trockenes Mutterlaugenmaterial (M) wird im Kolben mit 5 Teilen 95%igem Alkohol übergossen und unter Schutz vor Verdunstung während 8—10 Stunden häufig umgeschwenkt; dann läßt man ruhig stehen, so daß nach weiteren 10—12 Stunden die klare Lösung (L) glatt abgegossen werden kann von dem klebrigen Rückstande (R); letzterer wird noch zweimal (ohne ihn aufzurütteln) mit Alkohol abgespült, er beträgt nach dem Trocknen im Vakuum 55 bis 60% von M und er kommt — auf Grund der Salzsäurereaktion — allein in Betracht für die Gewinnung des „amorphen Digitonins". Uebergießt man 1 Teil vakuumtr. R mit 20 Teilen einer Mischung von 75 Gew.-pCt. Chloroform[3]) und 25% absolutem Alkohol, so wird die Masse rasch klebrig; bei kräftigem Umschwenken des gut verkorkten Kolbens (während mehrerer Stunden) geht aber ein sehr erheblicher Anteil in Lösung und über Nacht legt sich dann der ungelöste Teil (R_1) so am Glase fest, daß wieder glattes Abgießen der Lösung L_1 und mehrfaches Abspülen von R_1 mit gleichartiger Alkohol-Chloroformmischung möglich wird. Die Menge von R_1 beträgt nach dem Trocknen im Vakuum 16—18% von M; beim Uebergießen mit Cloëtta's Chloroformmischung zerläuft das vakuumtr. R_1 zu einem Sirup, geht aber höchstens spurenweise in

[1]) Bestimmte Mengenverhältnisse sind dort nicht angegeben.
[2]) Die Analysen verdanke ich Herrn Dr. Loeffler.
[3]) Cloëtta's Mischung enthält nur 65 Gew.-pCt. Chloroform.

Lösung; dagegen gibt es Schmiedeberg's Salzsäurereaktion ganz besonders schön und in der prozentischen Zusammensetzung zeigt es keinen Unterschied gegenüber dem nach Cloëtta's Angaben bereiteten, im Chloroformgemisch leicht löslichen „amorphen Digitonin“:

0,2682 g vakuumtr. R_1 0,5432 g CO_2 und 0,1908 g H_2O. Gefunden C 55,24, H 7,95.

Die Lösung L_1 gibt mit dem gleichen Gewichte gewöhnlichen Aethers einen weiß aussehenden, voluminösen, filtrierbaren Niederschlag (N), der nach dem Auswaschen mit Aether und Trocknen im Vakuum ca. 40% von M ausmacht, sich leicht und glatt in Cloëtta's Chloroformgemisch löst und ebenfalls sehr gut die Salzsäurereaktion gibt; er entspräche demnach vollständig dem „amorphen Digitonin“ Cloëtta's; er ist aber immer noch ein Gemenge, denn seine Lösung in 1 Teil 50%igen Alkohol ist stark gelbrot gefärbt und sie scheidet beim Stehen im kalten Raume einerseits Gallertkörner[1]), andererseits vereinzelte Krystallwarzen ab, beides jedoch nur in sehr geringem Prozentsatze; löst man aber N in 4 Teilen 85%igen Alkohol und erzeugt dann durch successiven Zusatz von 2, dann nochmals 2 und schließlich 4 Teilen Aether 3 Fällungen N_1, N_2 und N_3, von welchen jedesmal einfach abgegossen werden kann, so verbleiben in der zuletzt abgegossenen Lösung noch ca. 18% von N und dieser Anteil gibt die Salzsäurereaktion überhaupt nicht mehr; jede der 3 Fällungen, in der gleichen Menge 50%igen Alkohol aufgenommen, liefert beim Stehenlassen wieder Gallertkörner, N_3 aber neben solchen Körnern verhältnismäßig reichlich Krystallwarzen. Cloëtta's amorphes Digitonin ist also zweifellos noch ein Gemenge und die Uebereinstimmung der Analysen ist in diesem Falle absolut kein Beweis für die Einheitlichkeit; ich erinnere z. B. nur daran, daß ich bei der Analyse des vakuumtr. *Digitalinum germanic.*, in welchem jetzt 4 verschiedene Substanzen sicher nachgewiesen, wahrscheinlich aber mindestens 8—10 vorhanden sind, fand: C 55,6, H 7,7[2]), also Werte, welche mit den oben für „amorphes Digitonin“ und für R_1 ermittelten direkt übereinstimmen und von Cloëtta's Analyse nur beim C um 1% abweichen. Nach meinen obigen Beobachtungen bezüglich der Salzsäurereaktion hat es den Anschein, als ob gerade aus R_1, d. i. aus den im Chloroformgemisch unlöslichen Anteile am leichtesten ein einheitlicher Körper zu isolieren wäre, welchem die

[1]) Dieselben können auf Grund der Darstellung unmöglich Dig. verum sein, sie lösen sich auch sehr leicht in Wasser.

[2]) Ber. **23**, 1560.

Salzsäurereaktion zukommt, und es wäre vielleicht sogar möglich, daß das im Chloroformgemisch lösliche N die gleiche Reaktion nur deshalb liefert, weil ihm noch ein gewisser Prozentsatz des in reinem Zustande unlöslichen Stoffes beigemengt ist. Jedenfalls ist durch die hier beschriebenen Versuche der Weg vorgezeichnet, auf welchem weitere Aufklärung zu erwarten wäre; ich werde auf die Sache zurückkommen, sobald wichtigere Fragen, welche mich augenblicklich beschäftigen, erledigt sind. Ich konstatiere nur noch, daß sich — nach vorläufigen orientierenden Versuchen — das sogenannte „amorphe Digitonin" bei der Spaltung ganz anders verhält als das krystallisierte Digitonin.

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Breslau.

4. Ueber die Konstitution der Pseudoammoniumbasen mit Berücksichtigung der Alkaloide und deren Umwandlungsprodukte (Berberin und verwandte Basen).

Von J. Gadamer.

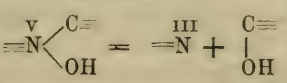
(Eingegangen den 6. I. 1905.)

Als ich gelegentlich meiner Arbeiten über die Corydalisalkaloide auch das dem Corydalin sehr nahe stehende Berberin in den Kreis der Untersuchungen einbezog, begegnete mir in letzterem zum ersten Male eine quartäre Ammoniumbase, die, außer in der normalen in Aether unlöslichen Form, als ätherlösliche Pseudoammoniumbase aufzutreten vermag. Wie ich in einer vorläufigen Mitteilung[1]) ausgeführt habe, habe ich der ψ-Form des Berberins den Charakter einer Aldehydbase (eines Aldehydamins) zugesprochen und diese ψ-Form mit dem Namen Berberinal zum Unterschiede von der ebenfalls existenzfähigen echten Ammoniumbase, dem Berberiniumhydroxyd, belegt. In einer zweiten Mitteilung[2]) habe ich sodann, einer dankenswerten Anregung von Herrn Roser folgend, neben der Aldehydformel auch die Decker'sche Karbinolformel als möglich bezeichnet und zugleich darauf hingewiesen, daß ich bemüht sein würde, weiteres Material zur Klärung der un-

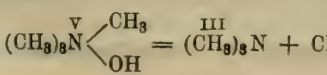
[1]) Chem.-Ztg. 1902, 291.
[2]) Chem.-Ztg. 1902, 385.

entschiedenen Frage herbeizuschaffen. Naturgemäß konnte ich mich dabei nicht auf das Studium des Berberins allein beschränken, sondern ich mußte auch andere quartäre Ammoniumbasen auf ihr chemisches Verhalten prüfen, um zu sehen, ob den beim Berberin gemachten Beobachtungen allgemeinere Gültigkeit zugeschrieben werden konnte. Einen Teil des Beobachtungsmaterials habe ich bereits vor einem Jahre in einem Vortrage vor der Chemischen Gesellschaft in Breslau veröffentlicht. Inzwischen ist es mir gelungen noch einiges zu beobachten, das meines Erachtens von nicht geringem Einfluß auf unsere Anschauung über die Konstitution der ψ-Ammonbasen sein wird. Aus diesem Grunde, sowie weil die interessanten Arbeiten Martin Freund's über Versuche zur Herstellung von Alkaloiden der Isochinolinreihe[1]) mit Hilfe der Grignard'schen Reaktion nicht unbedenklich an das von mir in Angriff genommene Arbeitsgebiet angrenzt, möchte ich das bisher ermittelte, wenn es auch wegen Zeitmangel nicht so abgerundet ist, als ich es gewünscht hätte, zur allgemeineren Kenntnis bringen. Zum besseren Verständnis wird es sich empfehlen, etwas weiter auszuholen.

Das durch Einwirkung von Jodmethyl auf Trimethylamin entstehende Tetramethylammoniumjodid ist das Jodid des Tetramethylammoniumhydroxyds und unterscheidet sich wesentlich von dem Trimethylaminjodhydrat. Während letzteres durch Kalilauge leicht in freies Trimethylamin verwandelt werden kann, wird ersteres von Kalilauge nicht verändert, erst durch Silberoxyd wird das freie Tetramethylammoniumhydroxyd aus dem Jodid abgeschieden. Während ferner das Trimethylamin in Aether leicht löslich ist und nur etwa so stark basische Eigenschaften besitzt wie das Ammoniak, ist das Tetramethylammoniumhydroxyd in Aether unlöslich, dafür aber leicht löslich in Wasser und zwar mit ebenso stark alkalischer Eigenschaft wie das Kalihydrat. Dies ist der Grundunterschied zwischen tertiären und quartären Basen, der nach der Ionentheorie eine leichte Erklärung findet. Werden nun die quartären Basen, z. B. das Tetramethylammoniumhydroxyd, erhitzt, so spalten sie sich in tertiäre Basen und einen Alkohol nach der schematischen Gleichung:

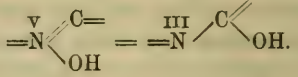


oder für unser Beispiel

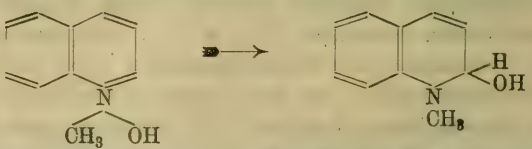


[1]) Ber. 37, 3334 [1904].

Eine derartige Spaltung ist aber natürlich nur möglich, wenn das für die Alkoholbildung in Frage kommende Kohlenstoffatom sich mit dem Stickstoffatom in einfacher Bindung befindet; bei doppelter Bindung könnte nur eine Wanderung der Hydroxylgruppe an Kohlenstoff unter Umwandlung der doppelten Bindung in eine einfache, also ohne Abtrennung des Kohlenstoffes von Stickstoff, wohl aber unter Uebergang des N^{V} in N^{III} eintreten nach dem Schema[1]):

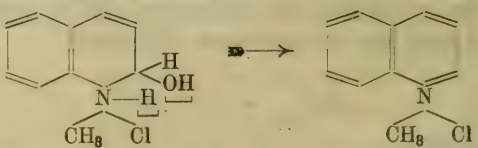


Die dadurch entstehenden Verbindungen können keine basischen Eigenschaften mehr besitzen, da sie zur Abspaltung von Hydroxylionen unfähig sind; da sie aber mit den ursprünglichen Ammoniumbasen isomer sind, ist für sie von Hantzsch der Name Pseudoammoniumbasen geprägt worden[2]). Zur Bildung von ψ-Ammoniumbasen sind besonders die Ammoniumhydrate mit ringförmiger oder auch doppelter, namentlich chinoïder Bindung zwischen Ammoniumstickstoff und Kohlenstoff, also die Abkömmlinge des Pyridins, Chinolins, Isochinolins und namentlich des Akridins befähigt. Decker[3]) nennt die Umlagerungsprodukte Oxydihydrobasen oder auch Karbinolbasen, weil sie ein alkoholisches Hydroxyl enthalten und erklärt den Uebergang nach der Formel:



Ammoniumbase — Karbinolbase (ψ-Ammoniumbase)
Chinoliniummethylhydroxyd — α-Oxydihydro-n-methylchinolin.

Die Rückbildung zu den normalen Salzen der echten Ammoniumbase soll dann in der Weise erfolgen, daß sich zunächst das Salz der Oxydihydrobase bildet, welches sich dann unter Abspaltung von Wasser in das Ammoniumsalz verwandelt:

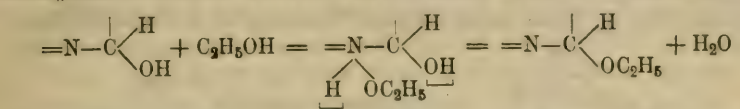


[1]) Herman Decker: Ueber einige Ammoniumverbindungen (IV. Mittlg.) Ber. 25, 3327 [1892].

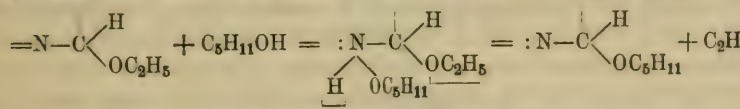
[2]) A. Hantzsch u. M. Kalb: Ueber Pseudoammoniumbasen. Ber. 32, 3109 [1899].

[3]) Ber. 25, 3327 [1892].

Die Oxydihydrobasen zeigen gegen Alkohole ein sehr auffälliges Verhalten. Wenn man sie aus einem Alkohol umkrystallisiert, so geben sie das entsprechende Alkoholat, welches Decker (l. c.) als einen „Sauerstoffäther" auffaßt. Die Reaktion soll sich nach der Gleichung:



vollziehen[1]). Ist diese Erklärung schon an sich nicht sehr wahrscheinlich, so verliert sie noch mehr durch die Tatsache, daß ein solches Alkoholat, aus einem anderen Alkohol umkrystallisiert, dann das Alkoholat oder den Aether dieses Alkohols liefert. Die Umwandlung soll auch nach dem gleichen Schema vor sich gehen:

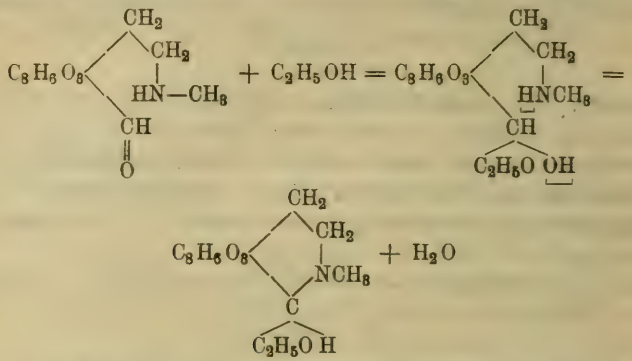


Offenbar handelt es sich hier um eine Massenwirkung. Eine solche kann aber nur eintreten, wenn die fragliche Verbindung im gelösten Zustande eine teilweise Dissoziation erfährt, also im vorliegenden Falle ein Teil der Verbindung zerfällt in die ψ-Base und Aethylalkohol. Hingegen ist bei der Annahme der hypothetischen Zwischenverbindung Decker's von einer Massenwirkung keine Rede. In dieser steht Molekül dem Molekül gegenüber und es existiert kein Grund, warum OC_2H_5 vom Kohlenstoff sich loslösen sollte, damit das am Stickstoff angelagerte OC_5H_{11} an seine Stelle treten könnte. Die Anlagerung des Alkohols an Stickstoff ist überhaupt wenig wahrscheinlich, wenigstens kann sie nur im geringen Umfange eintreten, da sonst die alkoholischen Lösungen der ψ-Basen stark alkalische Reaktion haben müßten, was aber nicht der Fall ist. Wir müssen also annehmen, daß die Alkoholate der ψ-Basen in Lösungen leicht zerfallen; das ist aber keine Eigenschaft eines echten „Sauerstoffäthers", vielmehr erinnert sie an das Verhalten der Alkoholate, die sich von den Aldehyden ableiten, speziell vom Chloral. Bei letzterem habe ich ad hoc festgestellt, daß sein Aethylalkoholat durch Auflösen in Amylalkohol und Eindunsten in das Amylalkoholat verwandelt wird. Hier wird man nichts anderes annehmen können, als daß das Aethylalkoholat beim Auflösen im Amylalkohol zerfällt in Chloral und Aethylalkohol, und daß der freie Aldehyd mit dem in größerer Menge vorhandenen Amylalkohol in Reaktion tritt, die beim Eindunsten vollendet wird.

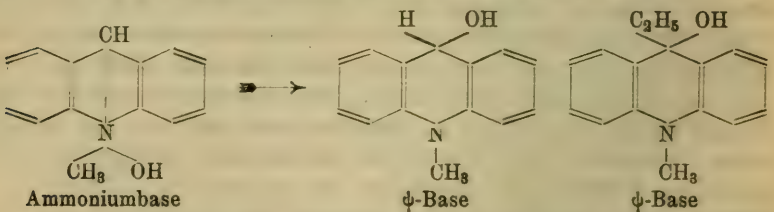
---

[1]) Ber. 33, 1715 ff. [1900]. 5. Mitteilung.

In der Tat hat auch Roser[1]) die Alkoholatbildung beim Cotarnin und Freund[2]) beim Hydrastinin auf diese Weise erklärt, nachdem sie eine Aldehydformel für diese Basen aus anderen Gründen anzunehmen sich berechtigt glaubten, so daß die Reaktion beim Cotarnin beispielsweise im Sinne nachstehender Gleichung sich abspielen würde:



Decker[3]) wendet jedoch dagegen ein, daß diese Formeln, wollte man sie auch bei Cotarnin etc. annehmen, bei den ganz analogen Alkoholaten der Akridin- und der Triphenylmethanreihe offenbar vollkommen unanwendbar seien, und verlangt deshalb für Cotarnin und Hydrastinin ebenfalls die geschlossene Karbinol- oder Oxydihydroformel. Man muß zugeben, daß sein Einwand berechtigt erscheint, da beim Uebergang des Akridiniummethylhydroxyds in die Pseudoform eine Oeffnung des mittelständigen Ringes zunächst wenig wahrscheinlich ist, wie aus den nachstehenden Formeln ohne weiteres ersichtlich ist:

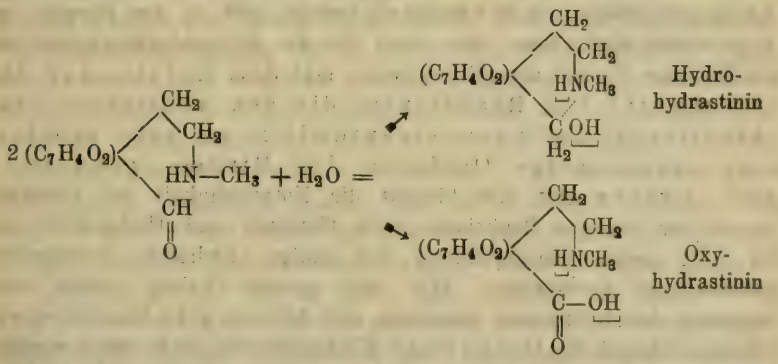


da hier eine Aufspaltung zwischen zwei Kohlenstoffatomen eintreten müßte, um eine Aldehyd- resp. Ketonformel zu ermöglichen. Dem Gewicht dieses Arguments hat sich Roser auch nicht verschlossen, indem er, wie er mir privatim mitteilte, das Cotarnin jetzt als eine Karbinolbase nach Decker auffaßt, die sich bei einigen Reaktionen

[1]) Ann. 254, 362 [1889].
[2]) Ber. 22, 2337 [1889].
[3]) Ber. 33, 1715 [1900].

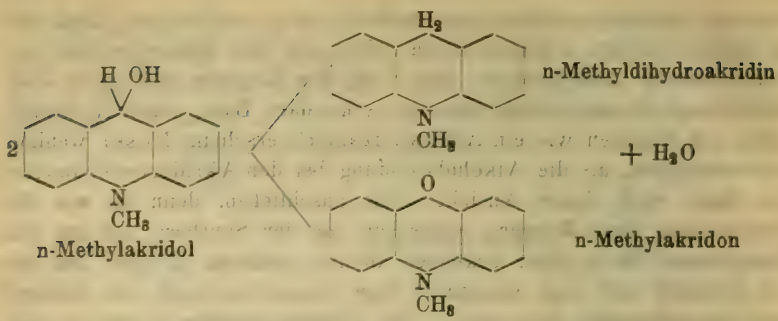
wie eine sekundäre Aldehydbase verhält, da es erstens mit Alkali wie Aldehyd reagiert, zweitens da es selbst und sein Benzoylprodukt ein Oxim liefert. Die Tatsache also, daß das Cotarnin sich gegen Jodmethyl und Benzoylchlorid wie eine sekundäre Base, gegen Hydroxylamin und Alkalien wie ein Aldehyd reagiert, erscheint Roser weniger schwerwiegend, als die Alkoholatbildung bei den Akridinverbindungen. Ich kann mich dieser Ansicht nicht anschließen, denn da wir die Konstitution eines Körpers, abgesehen von der Synthese, nur aus den Reaktionen, die er gibt, erkennen können, muß ein Körper, der wie ein Aldehyd und eine sekundäre Base reagiert, auch ein Aldehyd und eine sekundäre Base sein. Die Alkoholatbildung könnte ja vielleicht mit Rücksicht auf die analogen Verbindungen beim Akridin auf eine tautomere Formel, die Karbinolformel, zurückgeführt werden, aber ich würde mich auch zu dieser Auffassung nur entschließen können, wenn die Akridinverbindungen keine Aldehydreaktionen zu liefern vermöchten.

Als eine typische Aldehydreaktion für aromatische Aldehyde gilt nun auch das Verhalten gegen Alkalien, indem bei der Einwirkung konzentrierter Alkalien aus zwei Molekülen Aldehyd ein Molekül Säure und ein Molekül Alkohol durch Autoxydation und Reduktion entsteht. Analog verhält sich das Hydrastinin nach der Gleichung:



nur daß hierbei die intermediär gebildeten Verbindungen Alkohol und Säure sofort unter Wasserabspaltung Ringschluß eingehen. Da das Berberinal die gleiche Reaktion zeigte, also durch Kalilauge in Hydro- und Oxyberberin gespalten wurde, habe ich, wie eingangs erwähnt, das Berberinal als eine Aldehydbase angesprochen. Vielleicht war das etwas voreilig, denn A. Pictet und E. Patry[1]) haben etwas später gezeigt, daß auch das n-Methylakridol, bei dem die Annahme einer Aldehydformel auf Schwierigkeiten stößt, auch dieses Verhalten zeigt:

[1]) Ber. 35, 2534 [1902].



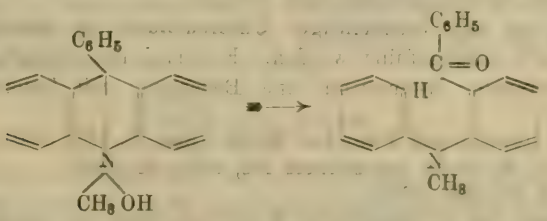
Aber trotzdem halte ich die Aldehydformel dadurch nicht für abgetan, da die Bildung eines Oxims, einer n-Benzoylverbindung, die Addition von zwei Methylgruppen an Stickstoff beim Cotarnin etc. zu offenkundig für den Charakter einer sekundären Aldehydbase sprechen. Auch Decker hat diese Empfindung, wenn er auch meines Erachtens diesem Tatsachenmaterial nicht genügend Gewicht zuschreibt, denn er schreibt an einer Stelle[1]): „Demgegenüber glaube ich jedoch, daß dieser Parallelismus (nämlich zwischen den Reaktionen des Hydrastinins und Cotarnins einerseits und den Basen der Pyridin-, Chinolin- etc. Reihe andererseits) in Wirklichkeit besteht und in den Formeln zu Tage treten wird, wenn man auch für die Alkaloidabkömmlinge die geschlossene Formel acceptieren wird, mit dem Zusatz, daß für eine Anzahl von Reaktionen, die den hydrierten Isochinolinabkömmlingen eigentümlich zu sein scheint, eine intermediäre Oeffnung des Ringes anzunehmen sei". Decker gibt also hiermit die Notwendigkeit der Aldehydformel für einzelne Reaktionen beim Cotarnin und Hydrastinin zu. Ist aber seine Einschränkung auf einige hydrierte Isochinolinabkömmlinge berechtigt? Wie wir gesehen haben, ließen sich allgemein Aldehydformeln annehmen und dadurch alle Reaktionen erklären, während die Decker'sche Karbinolformel nach seinen eigenen Angaben für einen Teil der Reaktionen nicht ausreicht. Eine Ausnahme bildete bisher das Akridin und seine Derivate. Ist aber beim Akridin die Aldehydformel gänzlich ausgeschlossen? Um diese Frage zu beantworten, habe ich einige derjenigen typischen Aldehydreaktionen, bei denen der zweiwertig gebundene Sauerstoff durch eine andere zweiwertige Gruppe wie $=NOH$ und $=NC_6H_4N(CH_3)_2$ ersetzt wird, bei verschiedenen Körpern darzustellen versucht.

Gelungen ist mir das schon vor längerer Zeit beim Berberinal (noch nicht veröffentlicht). Das Berberinal gibt, allerdings unter er-

[1]) Ber. 35, 2591 [1902].

schwerten Umständen, sowohl mit Hydroxylamin als mit Dimethylparaphenylendiamin Kondensationsprodukte. Ebenso hat Herr Haars, wie ich in einer besonderen Abhandlung zeigen werde, wohlcharakterisierte Kondensationsprodukte des Dehydrocorydalins dargestellt. Freilich sind beide Verbindungen auch Abkömmlinge eines hydrierten Isochinolins, fallen daher unter die Kategorie, für welche auch Decker offene Formeln anzunehmen geneigt ist. Ferner habe ich aber auch ein Kondensationsprodukt des ψ-Chinoliniummethylhydroxyds mit Dimethylparaphenylendiamin erhalten, sodaß damit erwiesen ist, daß die Aldehydformel nicht auf einige hydrierte Isochinolinabkömmlinge beschränkt ist, sondern wohl allgemeinere Geltung beanspruchen darf.

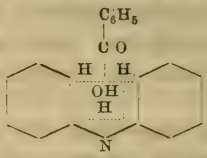
Die wichtigste Frage aber blieb, ob auch in der Akridinreihe analoge Kondensationsprodukte würden zu erhalten sein. Von vornherein war es mir wenig wahrscheinlich; ein Versuch mit der Pseudoform des N-Methylakridols verlief auch unentschieden. Als ich aber das noch geeignetere Phenylakridin heranzog, gelang die Kondensation mit Dimethylparaphenylendiamin überraschend leicht. Auch ein Oxim wurde erhalten von der erwarteten Zusammensetzung. Allerdings krystallisierte aus den Mutterlaugen desselben noch ein stickstoffärmerer Körper aus, dessen Natur bisher noch nicht festgestellt ist. Die Stickstoffbestimmung läßt es im Zweifel, ob ein Oxim mit 1 Mol. Aethylalkohol, oder aber eine dem Bis-triphenylmethylhydroxylamin[1]) analoge Verbindung vorliegt. Eine solche wäre sehr interessant, weil in ihr ein einwandfreies Derivat der tertiären Karbinolbase neben der Ketonbase zu erblicken wäre. Aber auch so ist das Resultat dieser Untersuchung bedeutsam genug; denn es ist dadurch bewiesen, daß auch die ψ-Form des Phenyl-n-Methylakridiniumhydroxyds ein zweiwertig gebundenes Sauerstoffatom enthält. Sieht man sich daraufhin die mögliche Formel an, so bleibt kein Ausweg, als auch in der Akridinreihe Aldehyd- resp. Ketonformeln intermediär anzunehmen, wobei natürlich eine Aufspaltung des mittleren Ringes zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff stattfinden muß, also:



[1]) Arthur Mothwurf. Berl. Ber. 37, 3150 [1904].

Diese Erklärung ist mir zunächst die wahrscheinlichste; jedenfalls möchte ich nicht annehmen, daß ein der Bildung sauerstofffreier tertiärer Basen aus Cyklammoniumhydroxyden[1]) entsprechender Vorgang vorliegt.

Die Aufspaltung des heterocyklischen Ringes erscheint übrigens nicht gar so absonderlich, wenn man die synthetische Bildungsweise des Phenylakridins in Betracht zieht; es entsteht durch Kondensation von Diphenylamin mit Benzoesäure nach dem Schema:



Es lag sodann in meiner Absicht die ψ-Ammoniumbasen der Grignard'schen Reaktion zu unterwerfen, in der Hoffnung dadurch neue Stützpunkte für die Aldehyd- resp. Ketoformel zu gewinnen. Grignard[2]) hat nämlich gezeigt, daß Aldehyde und Ketone mit den durch Einwirkung von Jodalkylen auf Magnesiumpulver in absolutem Aether gebildeten metallorganischen Verbindungen im Sinne nachstehender Gleichungen zu reagieren vermögen:

$$\text{I.}\quad CH_3J + Mg = CH_3MgJ.$$

$$\text{II.}\quad CH_3MgJ + RCH{=}O = RCH{<}\begin{matrix}OMgJ\\CH_3\end{matrix}$$

$$\text{III.}\quad RCH{<}\begin{matrix}OMgJ\\CH_3\end{matrix} + H_2O = RCH{<}\begin{matrix}OH\\CH_3\end{matrix} + Mg{<}\begin{matrix}J\\OH.\end{matrix}$$

Das nach Gleichung II gebildete Additionsprodukt zerfällt dann unter dem Einfluß von Wasser in ein Karbinol und Magnesiumoxyjodid. In jüngster Zeit hat nun allerdings W. Tschelinzeff[3]) darauf hingewiesen, daß bei dieser Reaktion der Aether eine katalysatorische Wirkung ausübt und auch durch andere Katalysatoren, nämlich tertiäre Amine, ersetzt werden kann, jedoch ist das für die Deutung der Reaktion für unsere Zwecke ohne Belang.

Die von mir beabsichtigte Untersuchung ist inzwischen von M. Freund[4]) durchgeführt worden. Freund hat gezeigt, daß nicht nur das Cotarnin, Hydrastinin und Berberinal mit Leichtigkeit die

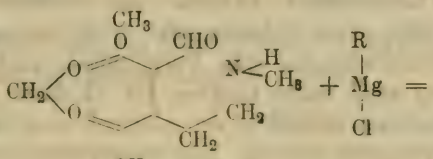
[1]) H. Decker und Theodor Hock. Ber. 37, 1564 [1904].

[2]) C. r. de l'Acad. des sciences 130, 1322—24 [1900].

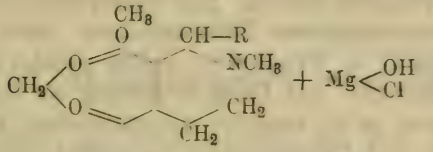
[3]) Ber. 37, 4534 [1904].

[4]) Chem. Ges. z. Frankfurt a. M., 1. Nov. 1904, ref. durch Chem.-Ztg. No. 91, 1095.

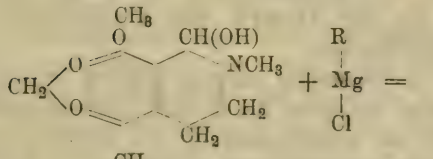
Grignard'sche Reaktion gibt, sondern auch die Salze dieser Basen und ferner das n-Methylchinoliniumjodid, die entsprechenden Akridinverbindungen und, vor allem auch die Karbinole, welche aus Triphenylmethanfarbstoffen entstehen. Bei letzteren, z. B. dem Krystallviolett, ist eine Aldehyd- oder Ketonformel völlig ausgeschlossen. Da sie trotzdem leicht mit Alkylmagnesiumchlorid reagiert, kann man daher die Grignard'sche Reaktion nicht mehr als typisch für Aldehyde und Ketone ansehen, da die Reaktion beispielsweise beim Cotarnin sowohl nach



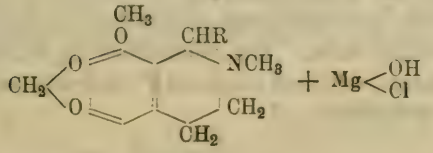
I.



als nach

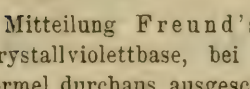


II.



erfolgen kann.

Die interessante Mitteilung Freund's veranlaßt mich jedoch nunmehr auch die Krystallviolettbase, bei der, wie erwähnt, eine Aldehyd- oder Ketonformel durchaus ausgeschlossen ist, auf ihr Verhalten gegen p-Dimethylamidoanilin zu untersuchen. Es zeigte sich, daß eine Kondensation hier nicht zu ermöglichen war; die Base blieb unverändert, wie nach der Konstitution



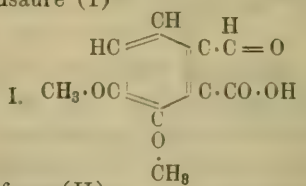
nicht anders zu erwarten war, da ja die Bildung eines Ketons die Abspaltung von $(CH_3)_2N \cdot C_6H_5$ zur Voraussetzung hätte. Die Fähigkeit der Krystallviolettbase mit Alkoholen Alkoholate zu bilden, beweist allerdings, daß auch die Ansicht Decker's, wonach die Karbinol-

formel bei den ψ-Basen zur Erklärung der Alkoholatbildung ausreichend sei, zu recht besteht, wenn ich auch nach meinen vorstehenden Auseinandersetzungen es vorziehen möchte, bei den Basen, wo es möglich ist die Aldehyd- oder Ketonformel anzunehmen, diese für die Alkoholatbildung verantwortlich zu machen.

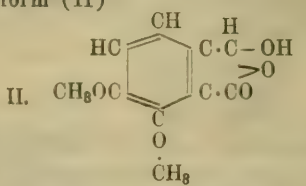
Ich halte mich dazu für berechtigt, weil die Alkoholatbildung beim Krystallviolett nach einem vorläufigen Versuche ungleich schwieriger vor sich zu gehen scheint, als bei den Akridinverbindungen. Krystallviolett-Leukohydrat zweimal aus siedendem Amylalkohol krystallisiert, hatte seinen Schmelzpunkt nicht verändert.

Unter Berücksichtigung aller Verhältnisse, auch derer, die hier eine Besprechung nicht finden konnten, bin ich daher der Ansicht, daß die ψ-Ammoniumbasen sowohl in der Aldehyd- resp. Keton- als in der Karbinolformel reagieren können. Die letztere erscheint mir namentlich nach den spektroskopischen Untersuchungen von J. J. Dobbie, A. Lauder und C. K. Tinkler[1]), welche gezeigt haben, daß dem Cotarnin in ätherischer und Chloroformlösung die Karbinolformel zukommen muß, weil es ein ähnliches Absorptionsband aufweist, wie das Aethoxycotarnin und Cotarnincyanid, notwendig, denn letztere sind, man mag sie von der Aldehyd- oder Karbinolformel ableiten, stets Derivate der Karbinolbase.

Meine in vorliegendem ausgesprochenen Ansichten haben eine wesentliche Stütze erfahren durch eine Experimentalstudie über die Opiansäure, die ich gemeinschaftlich mit Herrn Bruns bereits vor etlichen Jahren im pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg ausgeführt habe. Die Opiansäure $C_{10}H_{10}O_5$ reagiert nach den Untersuchungen von Goldschmiedt[2]) in zwei tautomeren Formen, entweder als Aldehydsäure (I)



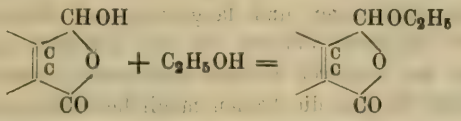
oder in der Karbinolform (II)



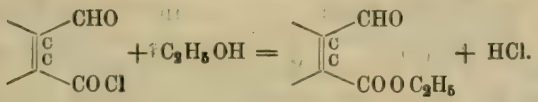
[1]) Proc. Chem. Soc. 19, 75—77. C. 1903, I, 1034/35.

[2]) Mon. f. Chem. XII, 474.

Von beiden Formeln sind Ester bekannt; die von der Formel II abgeleiteten, die von Goldschmiedt als ψ-Ester bezeichneten, entstehen durch einfaches Kochen der Opiansäure mit den bezüglichen Alkoholen. Ihre Konstitution und Bildungsweise würden denen der Alkoholate der ψ-Ammoniumbasen entsprechen:

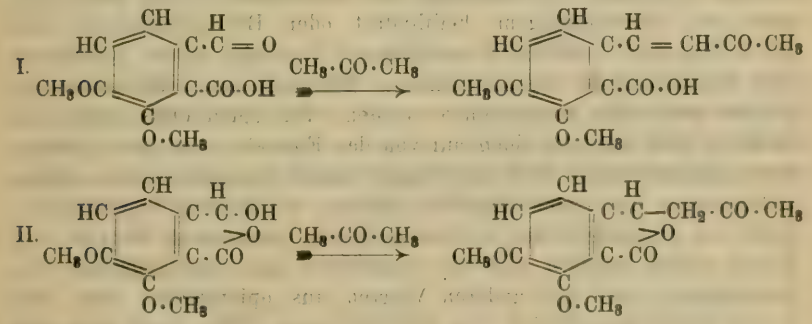


Der echte Ester hingegen entsteht durch Einwirkung von Alkohol auf das Chlorid der Opiansäure nach der Formel:



Ein Zweifel an der Konstitution der beiden Verbindungen ist also nicht möglich.

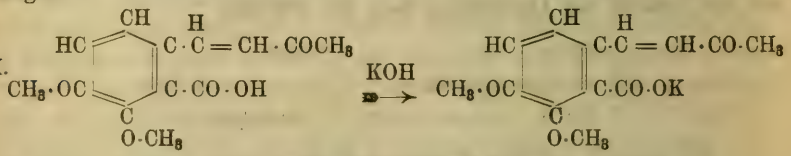
Goldschmiedt[1]) hat ferner gezeigt, daß sich die Opiansäure mit Aceton zu kondensieren vermag, und ist dabei zu zwei Ketonen gekommen, dem Mekonindimethylketon und dem Dimekonindimethylketon. Von diesen interessiert uns an dieser Stelle nur das erstere, da es offenbar den Acetonverbindungen des Berberins[2]), Dehydrocorydalins[3]) eines Benzoyldehydrocorybulbins[4]) entspricht. Für das Mekonindimethylketon kamen zwei Formeln in Betracht, je nachdem ob man von der gewöhnlichen Aldehydformel I oder der tautomeren Karbinolformel II ausgeht.



[1]) Monatsh. f. Chem. XII, 474.
[2]) Hermann Schreiber, Dissert. Marburg 1888, S. 20.
[3]) H. Ziegenbein, Arch. f. Pharm. 1896, 509.
[4]) D. Bruns, Arch. f. Pharm. 1903, 644.

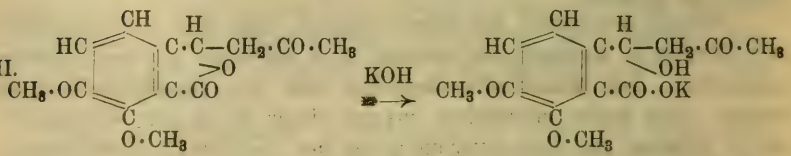
Goldschmiedt hat der letzteren Formulierung den Vorzug gegeben. Es mußte sich aber an diesem einfacheren Körper leicht und sicher entscheiden lassen, welche von beiden Formeln die richtige ist. Die erstere enthält die freie Karboxylgruppe, sie muß also ohne weiteres als Säure sich mit Basen zu Salzen vereinigen, während die letztere als ein Lakton schwieriger und langsamer zur Salzbildung geneigt sein wird. Der langsame Verlauf bei der Titration mit Alkalilauge hat zu Gunsten der letzteren Formel entschieden, ebenso die Analyse des Kaliumsalzes, da sich die beiden möglichen Kaliumsalze durch ein H_2O von einander unterscheiden, wie die nachstehenden Gleichungen zeigen:

I.



$$+ H_2O = C_{18}H_{18}O_5K.$$

II.

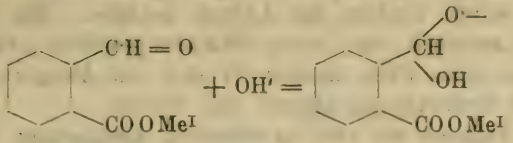


$$= C_{18}H_{15}O_6K.$$

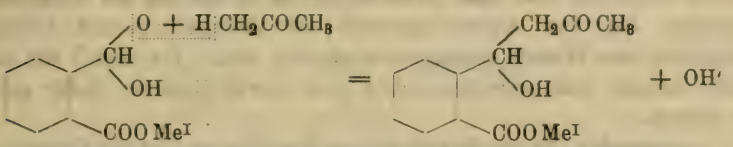
In einem gewissen Widerspruch dazu scheint die Bildungsweise des Mekonindimethylketons zu stehen; denn es entsteht schon beim gelinden Erwärmen der Opiansäure mit wässerigem Aceton bei Gegenwart von überschüssigem Kalihydrat oder Baryumhydroxyd, wie Goldschmiedt[1]) resp. v. Hemmelmayr[2]) gezeigt haben, neuerdings auch Book[3]) an der Nitroopiansäure. Bei Gegenwart überschüssigen Alkalis muß aber angenommen werden, daß opiansaures Alkali in Reaktion tritt, das sich doch nur von der Formel I, also der Aldehydsäure ableiten kann. Wir sind daher dieser Reaktion etwas weiter nachgegangen und haben gefunden, daß sich das Mekonindimethylketon weder aus Opiansäure und Aceton, noch aus opiansaurem Baryum und Aceton bildet, sondern nur bei Gegenwart eines Ueberschusses von Alkalihydrat, oder mit anderen Worten aus opiansaurem Salz und Aceton unter dem Einfluß von Hydroxylionen. Man kann sich den

[1]) Monatsh. f. Chem. XII, 474.
[2]) Ebenda XIV, 393.
[3]) Ber. XXXV, 1498 [1902].

Reaktionsverlauf vielleicht in der Weise vorstellen, daß im opiansauren Salze zunächst eine Anlagerung eines Hydroxylions stattfindet nach

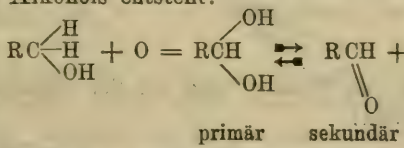


und daß damit Aceton in Reaktion tritt noch



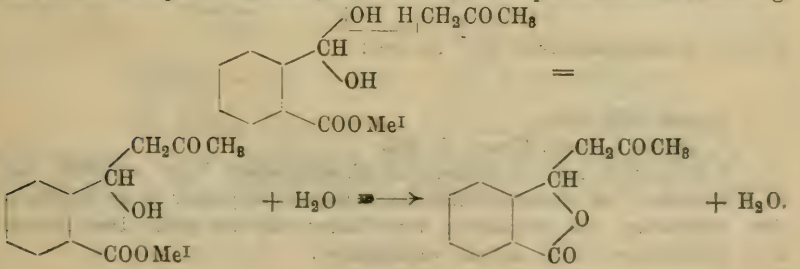
also unter Abspaltung des nach der ersten Gleichung angelagerten Hydroxyls. Es müßte dann ein sehr geringer Ueberschuß von Hydroxyl zur Beendigung der Reaktion genügen, was in der Tat auch der Fall ist. Es handelt sich demnach hier um ein typisches Beispiel einer katalytischen Wirkung der OH-Ionen. Es ist aber daraus ferner ersichtlich, daß hier in Wahrheit die Aldehydform der Träger der Reaktion ist.

Auch ohne Ionentheorie, entsprechend der früheren Anschauungsweise, ist jedoch die Kondensation zu erklären, wenn man nicht von der durch Wasserabspaltung entstandenen sekundären Aldehydformel ausgeht, sondern von der primären, wie sie zunächst durch Oxydation eines primären Alkohols entsteht:



primär sekundär

Der Uebergang der primären Aldehydformel in die sekundäre ist, wie das Beispiel des Chlorals zeigt, eine reversible, so daß wir also mit vollem Recht annehmen können, daß bei der Kondensation der Opiansäure mit Aceton die primäre Aldehydformel ihre Rolle spielt nach der Gleichung:



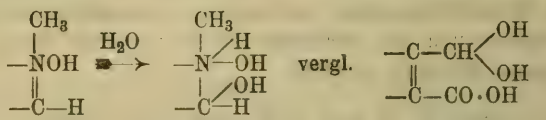
Das dabei zunächst entstehende Salz leitet sich von einer γ-Oxysäure ab; bei dem Uebersäuern mit einer Mineralsäure wird daher nicht diese selbst, sondern ihr Lakton gebildet. Ein prinzipieller Unterschied zwischen den beiden Erklärungsweisen existiert nicht, denn in dem einen Falle handelt es sich um Anlagerung und Abspaltung von Hydroxyl, im anderen von Wasser.

Damit kommen wir aber zu derselben Anschauung, die Roser[1]) bereits vertreten hat, daß nämlich für die Erklärung der Reaktionsvorgänge bei den Ammoniumbasen die Anlagerung und Wiederabspaltung von Wasser angenommen werden muß. Decker[2]) hat sich zwar dagegen ausgesprochen, ohne aber etwas Besseres dafür geben zu können.

Angesichts der so durchsichtigen Verhältnisse bei der Opiansäure wird man aber wohl nicht umhin können, sich der Ansicht Roser's anzuschließen[3]), da die Verhältnisse bei der Opiansäure ganz ähnliche sind wie bei den Ammoniumbasen, wie aus einem Vergleich der in Frage kommenden Gruppen ohne weiteres ersichtlich ist:

—CHO	—CHO
—COOH	—NH.

Die Anlagerung von Wasser wird stets in dem gleichen Sinne erfolgen:



Die Abspaltung von Wasser wird bei der Opiansäure nach zwei Möglichkeiten verlaufen:

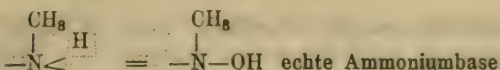
bei den Ammoniumbasen aber in drei:

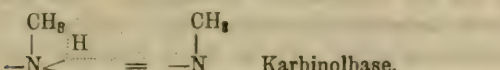
---

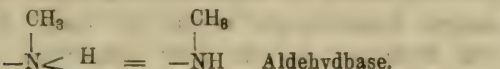
[1]) Ann. 282, 372.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. 47, 222.

[3]) Dimroth hat vor kurzem auf physikalischem Wege ermittelt, daß die Umlagerung von Phenyloxytriazolkarbonsäuremethylester in die Ketoform ohne Anlagerung und Abspaltung von Wasser vor sich geht. Doch passen diese Verhältnisse nicht auf die vorliegenden.

1.  echte Ammoniumbase.

2.  Karbinolbase.

3.  Aldehydbase.

Wie aber bei der Opiansäure die Erklärung des Vorgangs auch nach der Ionentheorie einwandfrei gegeben werden kann, so auch bei den Ammoniumbasen. Schon Hantzsch und Kalb[1]) haben mit Hilfe der Ionentheorie die Umwandlung der echten Ammoniumbasen in Karbinolbasen erklärt mit den Worten: „Die Ionen dieser echten Ammoniumbasen treten aber allmählich zu der undissoziierten Pseudobase zusammen und verschwinden schließlich vollkommen, da die anfangs sehr stark alkalische Lösung unter Ausscheidung der kaum löslichen Pseudobase neutral wird:

$$R \vdots N \cdot + OH' \rightleftharpoons HO \cdot R \vdots N$$

Ionisierte echte Ammonbase Pseudoammonbase".

Auf diese Weise wird die Bildung der Karbinolform ohne weiteres verständlich, nicht aber die der Aldehydform, deren Existenz nicht mehr bezweifelt werden kann. Das Entstehen der letzteren findet aber sofort eine Erklärung, wenn man annimmt, daß die aus dem Salze zunächst abgeschiedene freie, echte Ammoniumbase nur teilweise in die Ionen zerfällt, während ein anderes unverändert bleibt. Die freiwerdenden Hydroxylionen wirken dann in ganz gleicher Weise auf die nicht dissozierte Ammoniumbase, wie oben auf das opiansaure Baryum. Dort wird die Doppelbindung zwischen C und O hier zwischen C und N in eine einfache übergeführt. Dort wird aus

$$HC = O + OH' = HC{<}^{O-}_{OH}$$

hier aus

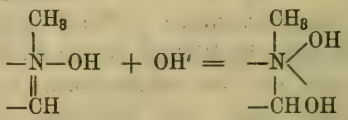
$$(OH)N = CH + OH' = (OH)N - C{<}^{H}_{OH}$$

In beiden Fällen tritt OH' an die frei werdende Affinität des Kohlenstoffs. Diese Anschauung steht zum Teil in Uebereinstimmung mit der von A. Hantzsch und G. Osswald[2]) über die Wanderung

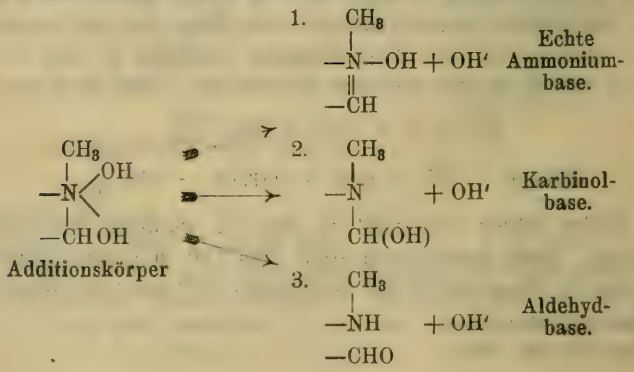
[1]) Ber. 32, 3111 [1899].

[2]) Ber. 33, 293 [1900].

des Ammoniumhydroxyls vertretenen, wenn sie sagen: „Die Tendenz zur Umlagerung wird durch die Neigung des Hydroxylsauerstoffs bedingt, sich von Ammoniumstickstoff an ein positiveres Element, namentlich an den Kohlenstoff, zu begeben. Wo dies, wie z. B. bei den Tetraalkylammoniumhydraten, ganz unmöglich ist, bleiben die Ammoniumhydrate stabil auch im festen Zustande; wo dies aber nicht möglich ist, tritt diese Umlagerung auch fast stets ein . . . . . unter gleichzeitiger Veränderung der Bindungsverhältnisse". Ein Unterschied zwischen unseren Anschauungen besteht nur darin, daß ich die Anlagerung von Hydroxyl an die nicht dissoziierte Base annehme, A. Hantzsch und G. Osswald an die dissoziierte. Man wird aber der von mir angeregten Abänderung den Vorzug geben müssen, wenn man berücksichtigt, daß durch sehr konzentrierte Laugen die Ammoniumbasen fast momentan in die ψ-Basen verwandelt werden. In diesem Falle (z. B. bei Anwendung 50%iger Kalilauge im großen Ueberschuß) werden aber die echten Ammoniumbasen überhaupt nicht dissoziiert oder doch nur so wenig, daß man eine sehr langsame Umlagerung zu den ψ-Basen annehmen müßte. Das Gegenteil ist aber der Fall. Dieser Umstand findet nach meiner Anschauung eine leichte Erklärung. Durch Anlagerung der aus dem Kalihydrat stammenden, in höchster Konzentration vorliegenden Hydroxylionen an das mit Stickstoff doppelt gebundene Kohlenstoffatom



geht N seines quartären Charakters verlustig, es wird tertiär und gibt infolgedessen sofort das an ihm befindliche OH ab, das als Ion in Lösung geht. Die Abspaltung von Hydroxyl kann dann aber nicht nur in dieser sondern nach drei Richtungen erfolgen:



Die Ergebnisse sind also dieselben wie bei Anlagerung und Abspaltung von Wasser. Welche der drei möglichen Reaktionen sich nun vollzieht, hängt von der Natur der darauf wirkenden Agentien ab. Säuren verursachen die Abspaltung nach Gleichung 1, starke Basen nach 2 oder 3. Die Bildung der Alkoholate, Cyanide, Chloroform und Acetonverbindungen findet sowohl durch die Karbinolformel, einfacher aber noch nach der Aldehydformel ihre Erklärung.

Die Bildung von Oximen und Kondensationsprodukten mit p-Dimethylamidoanilin setzt doppeltgebundenen Sauerstoff voraus, verlangt also die Formel 3, und endlich das von Roser beim Cotarnin dargestellte n-Benzoylcotarnin und Cotarnmethinmethyljodid setzen die Imidgruppe NH voraus, leiten sich also ebenfalls nach 3 ab.

Dabei ist die Beständigkeit der einzelnen Isomeren eine verschieden große. Die Aldehydbasenform ist am stabilsten beim Cotarnin und Hydrastenin. Sie liefern in der üblichen Weise ohne weiteres ein Oxim, während zur Bereitung des Berberinaloxims freies Berberinal mit freiem Hydroxylamin in Aether zusammengebracht werden mußte. Salzsäure regeneriert sofort salzsaures Berberin. Ferner konnte beim Berberin eine n-Benzoylverbindung überhaupt nicht erhalten werden.

Meine Meinung geht daher dahin, daß es sich bei den ψ-Ammoniumbasen um eine eigenartige Tautomerie handelt, die drei Isomere ermöglicht, daß aber bisweilen ein Isomeres wegen zu geringer Beständigkeit keine Derivate liefert. Die Triphenylmethanfarbstoffe bilden eine besondere Gruppe von ψ-Basen, bei denen aus strukturellen Gründen die Aldehyd- (resp. Keton-)form ausgeschlossen ist.

In nachstehenden Aufsätzen soll das experimentelle Material, welches die Grundlage für die oben mitgeteilte Ansicht bildet, mitgeteilt werden; ferner einige Arbeiten, die zum Teil demselben Zwecke dienten, zum Teil eine Fortsetzung meiner Forschungen auf dem Gebiete der Corydalisalkaloide und verwandte Basen sind. Um ihre Zugehörigkeit zu vorstehender theoretischen Abhandlung zu veranschaulichen, sollen sie unter derselben Nummer mit Unterabteilungsbezeichnungen registriert werden.

4a. Ueber die Einwirkung von Amylalkohol auf Chloraläthylalkoholat.

Von J. Gadamer.

Das Verhalten des Chloraläthylalkoholats gegen Amylalkohol wurde untersucht, um festzustellen, ob diese den Alkoholaten der Oxydihydrobasen Decker's[1]) ähnlich konstituierte Verbindung sein Aethylradikal bei der Einwirkung von Amylalkohol gegen Amyl vertauschen würde, wie es Decker bei den ϕ-Ammoniumbasen beobachtet hat. Das ist in der Tat der Fall.

Chloraläthylalkoholat wurde unter mäßigem Erwärmen in Amylalkohol gelöst und die Lösung bei gelinder Wärme vom überschüssigen Amylalkohol befreit. Der sirupdicke Rückstand, der keine Neigung zum Krystallisieren zeigte, wurde in Chloroform und Ligroin gelöst, nach deren Verdunsten eine aus seidenglänzenden Nadeln bestehende Krystallmasse zurückblieb. Sie bestand aus Chloralamylalkoholat, wie eine Chlorbestimmung nach Carius lehrte.

0,2281 g Substanz = 0,4215 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{13}Cl_3O_2$:
Cl 45,7	45,2 %.

Das Ausgangsmaterial der Aethylalkohol, gab nach Carius:

0,2028 g Substanz = 0,4519 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_4H_7Cl_3O_2$:
Cl 55,1	55,0 %.

Bemerkenswert ist, daß bei der Bestimmung des Chlors durch Einwirkung von Natriumäthylat auf die Chloralalkoholate etwa um 2% zu niedrige Werte gefunden wurden.

Ob bei dieser Umsetzung der Siedepunkt des Alkohols, der das Alkoholat bildet, von Einfluß ist, oder ob es sich um eine einfache Massenwirkung handelt, wird noch näher untersucht werden. Die erforderlichen Arbeiten hat Herr Apotheker Fritz Kuntze, der auch obige Analysen ausgeführt hat, übernommen.

---

[1]) Ber. 25, 3327 [1892].

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut
der Universität Breslau.

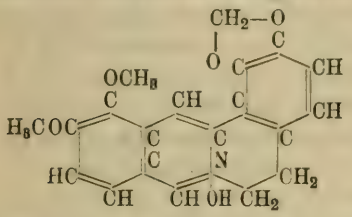
4 b. Ueber das Berberin.

Von J. Gadamer.

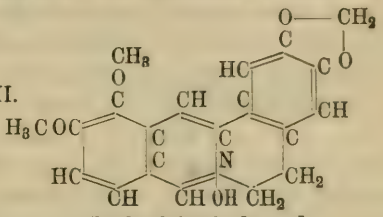
(Eingegangen den 21. I. 1905.)

In meiner Mitteilung „Ueber die Beziehungen des Canadins zum Berberin“[1]) habe ich bereits auseinandergesetzt, daß das Berberin entgegen der bisherigen Annahme keine tertiäre sondern eine quartäre Base und demgemäß die Perkin'sche Formel in (I) umzuwandeln sei.

I.



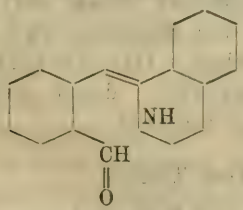
II.



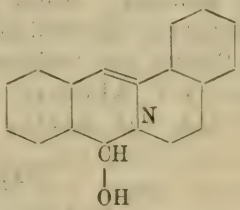
Berberiniumhydroxyd.

Diese Formel entspricht noch nicht ganz den Tatsachen, wie Freund[2]) mit Recht einwendet, wegen der Beziehungen zum Hydrastin und dem Abbau des letzteren über die Hydrastosäure zur Normetahemipinsäure, sie ist daher in II abzuändern. In zwei vorläufigen Mitteilungen in der Chemiker-Zeitung[3]) habe ich dann weiter gezeigt, daß das Berberin außer in der obigen, stark alkalischen Form noch in einer anderen aufzutreten vermag, als sogenannte Pseudoammoniumbase, für die ich in der ersten Abhandlung die Aldehydformel annahm, in der zweiten auch die Decker'sche Karbinolformel in Betracht zog, also III und IV.

III.



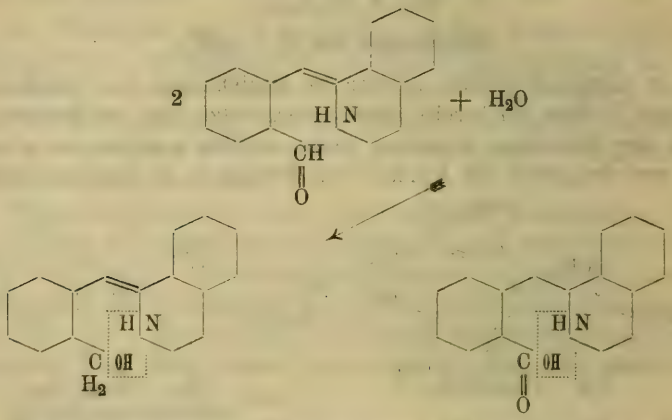
IV.



Berberinal

[1]) Dieses Archiv 239, 648 [1901].
[2]) Ber. 37, 4673 [1904].
[3]) 1902 I, 291 und 385.

Die ψ-Form habe ich wegen ihres Aldehydcharakters als Berberinal, die echte Ammoniumbase als Berberiniumhydroxyd bezeichnet. Die Aldehydformel habe ich damals einzig und allein wegen des Uebergangs von 2 Mol. Berberinal in je 1 Mol. Dihydroberberin und Oxyberberin unter dem Einfluß von Kalihydrat acceptiert, da diese Reaktion ganz der der aromatischen Aldehyde unter den gleichen Bedingungen zu entsprechen schien:



Die dabei entstehenden Verbindungen, Alkohol und Säure, gehen unter Wasserabspaltung in Dihydroberberin resp. Oxyberberin über.

Daß diese Reaktion auch aus der Karbinolformel abgeleitet werden kann, habe ich in meiner Abhandlung über die ψ-Ammoniumbasen bereits gezeigt. Es mußte mir daher daran gelegen sein, weiteres Material zur Stütze der Aldehydaminformel herbeizuschaffen. Zu dem Zwecke habe ich versucht das Berberin zu oximieren, am Stickstoff zu benzoylieren und mit p-Dimethylamidoanilin zu kondensieren. Der erste und letzte Versuch sind positiv verlaufen, hingegen ist es mir nicht gelungen, eine n-Benzoylverbindung zu erhalten. Das Oxim ist wenig beständig. Selbst beim allmählichen Zusatz der zur Chlorhydratbildung erforderlichen Menge von Salzsäure wird es bereits unter Bildung von Berberinchlorid zerlegt. Das Berberin vermag daher als Aldehyd zu reagieren, doch sind seine Derivate von geringer Beständigkeit.

Experimenteller Teil.

Berberiniumhydroxyd und Berberinal.

Versetzt man eine wässerige Lösung des sauren Berberinsulfats mit der zur Ausfällung der Schwefelsäure genau erforderlichen Menge titrierten Barytwassers, so erhält man eine tiefbraune Lösung von

stark alkalischer Reaktion, welche das Berberiniumhydroxyd enthält. Es wurde versucht daraus durch Abdunsten über Schwefelsäure und Natronhydrat im Exsiccator das Berberiniumhydroxyd selbst zu erhalten, doch ohne Erfolg, da die alkalische Reaktion nach einigen Tagen noch vor dem vollständigen Eintrocknen völlig verschwunden war. Das Berberiniumhydroxyd war in seine ψ-Form übergegangen, hatte aber auch tiefergreifende Zersetzung erlitten, da der Verdunstungsrückstand sich nicht mehr klar in verdünnten Säuren auflöste. Welcher Art die Zersetzung war, konnte nicht ermittelt werden. Das Berberiniumhydroxyd kann auch in wässeriger Lösung erhalten werden, wenn man Aceton-Berberin mit überhitzten Wasserdämpfen behandelt[1]; dabei geht Aceton in das Destillat. Aber auch hier konnte das Berberiniumhydroxyd selbst nicht isoliert werden. Endlich bildet sich auch das Berberiniumhydroxyd, wenn man Berberinal mit Wasser erwärmt, wie an der auftretenden stark alkalischen Reaktion zu erkennen ist. Das Berberiniumhydroxyd unterscheidet sich dadurch von anderen Ammoniumbasen, die im stande sind ψ Basen zu liefern, daß die Reaktion also bis zu einem gewissen Grade umkehrbar ist.

Das Berberiniumhydroxyd ist also im festen Zustande nicht existenzfähig, sondern nur in Lösungen bekannt. Was die von anderen Autoren als freies Berberin angesprochene Verbindung, die 5½ resp. 6 Mol. Wasser enthält, gewesen sein mag, kann ich nicht beurteilen. Sicher aber ist, daß das durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung des mit überschüssigem Barytwasser zerlegten Bisulfats erhaltene Produkt nicht Berberiniumhydroxyd, sondern Karbonat gewesen ist. Auch das daraus durch Trocknen bei 100° im Wasserstoffstrom dargestellte reine Berberin, welches Pommerehne[2] für seine Alkylierungsversuche verwandte, war sicher kein Berberiniumhydroxyd, sondern wird z. B. aus Berberinal, zum Teil aus Oxyberberin und Dihydroberberin, endlich aus Produkten tiefergreifender Zersetzung bestanden haben. Die von ihm einmal in einer Menge von 0,2 g aus 2 g isolierten (l. c. S. 166), grünlichgelb gefärbten, lockeren Nadeln, die nach der Einwirkung von Jodmethyl beim Auskochen mit Alkohol erhalten wurden und jodfrei waren, waren zweifellos Oxyberberin und seine jodarmen Produkte, Gemische desselben mit Berberin- und vielleicht Dihydroberberinjodid. Die Bildung des Oxyberberins unter den obwaltenden Verhältnissen ist leicht erklärlich nach der im theoretischen Teil angegebenen Reaktion, wobei unter dem Einfluß des Wassers aus Berberinal entstehendes Berberiniumhydroxyd die Spaltung von

[1] Dieses Archiv 239, 662 [1901].
[2] Dieses Archiv 233, 166 [1895].

Berberinal in Oxy- und Dihydroberberin veranlaßt. Das Berberin Gaze ist bereits von anderer Seite[1]) als das Chlorid gekennzeichnet worden.

Wird die wie oben erhaltene Lösung des Berberiniumhydroxyds oder aber die wässerige Lösung des Sulfats mit überschüssiger Natronlauge versetzt, so entsteht unter nahezu vollständiger Entfärbung der Flüssigkeit ein Niederschlag, der mit alkoholhaltigem (käuflichem) Aether geschüttelt, von diesem leicht aufgenommen wird. Die ätherische Lösung ist nur hellgelb gefärbt und läßt beim Stehen einen Niederschlag von hellzitronengelben Krystallnadeln ausfallen. Befördert wird die Abscheidung durch Trocknen der ätherischen Lösung mit festem Natronhydrat. Sobald aber die Krystallisation beginnt, muß durch ein Faltenfilter rasch abfiltriert werden. Die Lösung wird dann an einem kühlen Ort zur Krystallisation gestellt. Sobald eine Vermehrung der Krystalle nicht mehr eintritt, wird abgesogen und mit reinem Aether nachgewaschen. Das so gewonnene Berberinal schmilzt bei 144° und besteht aus zitronengelben Nadeln, die bei der Aufbewahrung allmählich etwas dunkler werden. Das Berberinal ist in kaltem Wasser unlöslich, beim Erwärmen löst es sich allmählich zu einer gelbbraunen, stark alkalischen Flüssigkeit — Uebergang in Berberiniumhydroxyd — ohne beim Erkalten sich wieder abzuscheiden. An der Luft ist es ziemlich beständig. Säuren verwandeln es sofort in Salze des Berberiniumhydroxyds. Die Base ist krystallwasserfrei und nach $C_{20}H_{19}NO_5$ zusammengesetzt.

Analysen:

1. 0,2118 g = 0,5243 g CO_2.
2. 0,2180 „ = 0,5406 „ „ und 0,1080 g H_2O.
3. 0,1880 „ = 0,4653 „ „ „ 0,0930 „ „

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{20}H_{19}NO_5$:
C	67,5	67,6	67,5	67,9
H	—	5,5	5,5	5,4.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des freien Berberins, welches wohl nur in der Form des Berberinals existenzfähig sein dürfte, sind also ganz andere, als bisher für dasselbe angegeben worden sind.

Spaltung des Berberinals in Oxy- und Dihydroberberin.

Zur Spaltung des Berberinals in Oxy- und Dihydroberberin nach der Gleichung:

$$2\,C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O = \underset{\text{Oxyberberin}}{C_{20}H_{17}NO_5} + \underset{\text{Dihydroberberin}}{C_{20}H_{19}NO_4} + 2\,H_2O$$

[1]) Dieses Archiv 239, 626 [1901], H. M. Gordin und C. G. Merrell.

wird der durch überschüssige starke Natronlauge in Berberinsulfatlösung entstandene Niederschlag von Berberinal mitsamt der Mutterlauge einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Im Anfang empfiehlt es sich nur gelinde zu erwärmen, fleißig umzurühren und sich zusammenballende Massen zu zerdrücken, weil sonst ein großer Teil des Berberinals sich der Einwirkung des Natronhydrats mechanisch entzieht. Nach einigen Stunden wird das Reaktionsprodukt von den Mutterlaugen getrennt, oberflächlich mit Wasser gewaschen und darauf mit verdünnter Salzsäure digeriert. Dihydroberberin und unverändertes Berberin gehen als Chlorhydrat resp. Chlorid in Lösung, während Oxyberberin, das in theoretischer Menge erhalten wurde, im wesentlichen ungelöst bleibt.

Oxyberberin.

Die Reinigung des letzteren kann auf verschiedene Weise vorgenommen werden, entweder durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol, worin es schwer löslich ist, oder aus Benzol. Besser noch führt zum Ziele der Umweg über das Acetat, indem man das Rohprodukt in siedendem Eisessig löst und die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle von der Formel $C_{20}H_{17}NO_5 \cdot C_2H_4O_2$ nach dem Zerreiben bei 100° zum konstanten Gewicht trocknet, wobei das freie Oxyberberin zurückbleibt, da sich die Essigsäure vollständig verflüchtigt. Durch Umkrystallisieren aus einem der obigen Lösungsmittel kann es dann krystallisiert erhalten werden. Die Eigenschaften des so erhaltenen Oxyberberins sind die des von W. H. Perkin jun.[1]) auf anderem Wege, nämlich durch Oxydation mit Kaliumpermanganat, aus Berberin in kleiner Menge gewonnenen Oxyberberins. Es schmilzt, wie dieses, bei 198—200° und hat dieselben Löslichkeitsverhältnisse. Damit ist zugleich bewiesen, daß die von Perkin aufgestellte, aber noch mit einem Fragezeichen versehene Konstitutionsformel des Oxyberberins richtig ist.

Analysen:

1. 0,2244 g = 0,5619 g CO_2 und 0,0993 g H_2O.
2. 0,2179 „ = 0,5417 „ „ „ 0,0970 „ „
3. 0,2204 „ gaben nach Zeisel 0,2943 g AgJ.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{20}H_{17}NO_5$:
C	68,3	67,8	—	68,3
H	5,0	5,0	—	4,9
$2(OCH_3)$	—	—	17,6	17,7.

Auch das Acetat stimmte mit dem von Perkin beschriebenen durchaus überein.

[1]) Journ. of the Chem. Soc. Vol. LVII, 1085 ff. [1890].

Es wurden sodann einige Versuche gemacht, das Oxyberberin zu reduzieren und zwar sowohl in essigsaurer als alkalischer Lösung (NaHg), ohne daß ein Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre. Stets wurde nur unverändertes Oxyberberin zurückgewonnen. Namentlich die Reduktion in alkalischer Lösung wäre von Interesse gewesen, da hierbei Berberinal in Karbinolform hätte entstehen können: Reduktion des Ketons zu seinem sekundären Alkohol. Ebensowenig hat ein Versuch, das Oxyberberin in ätherischer Lösung der Grignard'schen Reaktion zu unterwerfen, etwas positives ergeben. Es hätte hierbei die $\overset{\diagdown\diagup}{CO}$-Gruppe in $\overset{\diagdown\diagup}{\underset{OH\ \ R}{C}}$ übergehen müssen; und die entstandene Verbindung hätte die nächste Beziehung zum Dehydrocorydalin (ψ-Form) gehabt. Es wurde aber auch hier nur unverändertes Oxyberberin zurückgewonnen. Der Versuch soll jedoch gelegentlich noch einmal in Benzollösung wiederholt werden, nachdem von anderer Seite gezeigt worden ist (vergl. d. Abhandlung über die ψ-Ammoniumbasen), daß auch in Benzol bei Gegenwart einer Aminbase die Grignard'sche Reaktion sich vollzieht.

Dihydroberberin.

Um aus der nach oben erhaltenen salzsauren Berberin und Dihydroberberin enthaltenen Lösung das Dihydroberberin zu gewinnen, macht man sie alkalisch mit Ammoniak, wodurch nur das tertiäre Dihydroberberin gefällt wird als ein sehr fein verteilter, gesättigt gelber Niederschlag, der nur schwer absetzt und frisch gefällt beim Schütteln mit Aether in diesen hineingeht. Zur weiteren Reinigung schüttelt man die ätherische Lösung mit salzsäurehaltigem Wasser und diese Lösung dann nach dem Zusatz von Ammoniak nochmals mit Aether aus. Daraus krystallisiert dann das Dihydroberberin entweder sehr rasch in kleinen, schön goldgelben, wenig glänzenden Kryställchen oder aber beim langsamen Verdunsten einer verdünnten Lösung in ansehnlichen tafeligen Krystallen, die dann gelbbraun gefärbt sind. Dihydroberberin schmilzt bei 162—164°.

Analysen:

1. 0,1823 g = 0,4726 g CO_2 und 0,0899 g H_2O.
2. 0,1784 „ = 0,4651 „ „ „ 0,0893 „ „

	Gefunden: 1.	2.	Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_4$:
C	70,7	71,1	71,17
H	5,5	5,6	5,68.

Das Dihydroberberin ist nicht sehr beständig. Schon durch den Luftsauerstoff erleidet es leicht eine Oxydation zu Berberin. Beständiger sind seine Salze, von denen das Chlorhydrat näher untersucht worden ist. Das Dihydroberberinchlorhydrat: $C_{20}H_{19}NO_4 \cdot HCl + 3H_2O$, wird erhalten durch Auflösen der Base in verdünnter, erwärmter Salzsäure. Beim Erkalten scheidet es sich in goldgelben, glänzenden Nadeln aus, die dem Berberinchlorid ähnlich sind, jedoch etwas gesättigter gelb, derber und glänzender, ferner leichter löslich in Wasser, namentlich in der Wärme. Auch enthält es nur $3H_2O$ gegen 4 beim Berberinchlorid. Da das Hydroberberin eine schwache Base ist, gibt das Chlorhydrat beim Trocknen außer dem Krystallwasser auch etwas Salzsäure ab, wie nachstehende Analysen beweisen.

1. 0,4935 g S. = 0,061 g H_2O.
2. 0,1968 „ „ = 0,0249 „ „ und 0,0598 g AgCl.
3. 0,2464 „ „ = 0,031 „ „ „ 0,0781 „ „
4. 0,2014 „ „ = 0,0241 „ „
5. 0,2689 „ „ = 0,0339 „ „

	Gefunden:					Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	5.	$C_{20}H_{19}NO_4 \cdot HCl + 3H_2O$:
H_2O	12,4	12,7	12,6	12,0	12,9	12,63
Cl	—	8,7	9,0	—	—	9,5.

Welche Bedeutung die gelbe Farbe des Dihydroberberins hat, soll an anderer Stelle näher auseinandergesetzt werden. (Siehe die später folgende Arbeit über das Tarkoninmethyljodid von D. Bruns.)

Versuche zum Nachweis der Aldehydgruppe im Berberinal.

a) Berberinaloxim: $C_{20}H_{19}NO_4$:NOH.

Die gewöhnliche Methode der Oximierung, welche darin besteht, daß man eine Lösung des Aldehyds oder Ketons in wässeriger oder wässerig-alkoholischer Lösung (1 Mol.) mit einer wässerigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol.) und Natriumkarbonat (½ Mol.) in der Kälte stehen läßt, konnte hier nicht zur Anwendung kommen, da das Berberinal als solches in Wasser unlöslich ist und auch in wässerig-alkoholischer Lösung bereits eine Veränderung erfährt, ferner auch die Chlorionen des dabei entstehenden Chlornatriums eine Ueberführung des Berberinals in Berberinchlorid veranlassen. Aus letzteren Gründen führte auch das von Roser[1]) beim Cotarnin mit Erfolg angewendete Verfahren, welches in dem Erwärmen der alkoholischen Lösung des Cotarnins mit alkoholischer Hydroxylaminchlorhydratlösung bestand, nicht zum Ziele. Das Ergebnis war nur Berberinchlorid.

[1]) Ann. 254, 337 [1889].

Aber auch das von Auwers[1]) empfohlene Verfahren bei Gegenwart überschüssigen Alkalis führte wegen der großen Verwandtschaft der Chlorionen zu Berberin nicht zum Oxim. Als Berberinal (1 Mol.) im fein zerriebenen Zustande mit Hydroxylaminchlorhydrat (2 Mol.) und KOH (6 Mol.) in wässeriger Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurde, wurde außer Berberinchlorid nur eine kleine Menge eines bei 198—200° schmelzenden Körpers erhalten, der sich als Oxyberberin erwies.

Diese Versuche zeigten, daß Berberinal mit freiem Hydroxylamin in einem möglichst wenig dissoziierenden Lösungsmittel zur Reaktion gebracht werden mußte, wenn Aussicht auf Erfolg bestehen sollte. Dem stand nur die Schwierigkeit entgegen, daß das Hydroxylamin in Aether unlöslich ist. Nachstehendes Verfahren führte jedoch zu dem erstrebten Ziele: 10 g Berberinsulfat wurden mit wenig Wasser angeschwemmt und zunächst tropfenweise mit Natronlauge, um zunächst das leichter lösliche neutrale Sulfat zu bilden, darauf mit Natronlauge bis zur völligen Ausfällung des Berberinals versetzt und mit genügend Aether ausgeschüttelt (ca. 1 Liter). Zu der filtrierten ätherischen Lösung, die zweckmäßig durch festes Natronhydrat etwas getrocknet wird, wurde dann etwas mehr als die berechnete Menge freies Hydroxylamin in alkoholisch-ätherischer Lösung hinzugegeben. Letztere wurde so bereitet, daß 1,8 g Hydroxylaminchlorhydrat (ber. 1,6) mit 3,7 g krystallisierter Soda verrieben und allmählich erst mit 10 g absolutem Alkohol versetzt, zur Beseitigung der Kohlensäure gelinde erwärmt, darauf mit 40 g absolutem Aether verdünnt und schließlich filtriert wurden. Beim Vermischen der beiden Aetherlösungen entstand sofort eine Trübung, die sich allmählich noch etwas vermehrte: lockere, gelbliche Flocken, die als β-Verbindung bezeichnet werden sollen. Beim Stehen in der Kälte schied sich alsdann im Verlauf von 1—2 Tagen eine an den Wandungen fest sitzende, körnig krystallinische Masse aus, die aus halbkugeligen, harten Krystalldrusen bestand. Als keine Vermehrung der Krystalle mehr zu bemerken war, wurde die flockige β-Verbindung mit absolutem Aether abgeschwemmt und für sich gesammelt, ebenso die Krystalldrusen. Letztere bestanden aus dem gesuchten Oxim. Die Ausbeute war befriedigend (4 g). Sie würde vermutlich noch besser gewesen sein, wenn noch mehr Hydroxylamin zur Anwendung gekommen wäre, denn es ist nicht wahrscheinlich, daß die wie oben bereitete alkoholisch-ätherische Lösung des Hydroxylamins alles angewandte Hydroxylamin wirklich enthalten hat. Der Zersetzungsschmelzpunkt zweier verschiedener

[1]) Ber. 22, 609 [1889].

Präparate wurde zu 164° resp. zu 168—169° gefunden. Die Analysen stimmten gut mit der nach der Gleichung

$$C_{20}H_{19}NO_5 + H_2NOH = C_{20}H_{19}NO_4 : NOH + H_2O$$

ermittelten Formel überein:

1. 0,2092 g S. = 14,2 ccm feuchten Stickstoff (t = 13,8°; p = 748 mm).
2. 0,1386 „ „ = 0,3229 g CO_2 und 0,0686 g H_2O.
3. 0,2619 „ „ = 0,6278 „ „ „ 0,1306 „ „

	Gefunden:			Berechnet für:
	1.	2.	3.	$C_{20}H_{20}N_2O_5$:
C	—	65,0	65,4	65,2
H	—	5,7	5,6	5,5
N	7,9	—	—	7,6.

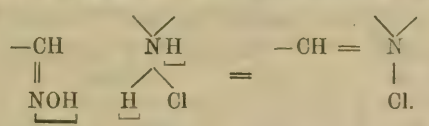
Das Berberinaloxim ist von geringer Beständigkeit. So zersetzt es sich schon, wenn man es zerrieben mit Benzol im Wasserbade erwärmt, indem eine plötzliche amorph flockige Abscheidung eintritt, noch ehe es sich vollständig gelöst hat. Auch vermag es kein Chlorhydrat zu geben; selbst wenn man zu dem zerriebenen, mit Wasser aufgeschlemmten Oxim ganz allmählich die genau berechnete Menge $^n/_{10}$ Salzsäure hinzugibt, entsteht doch nur das Berberinchlorid.

0,7920 g Berberinaloxim wurden mit 21,5 ccm $^n/_{10}$ HCl tropfenweise versetzt. Das Reaktionsprodukt, welches sich ausschied und aus warmem Wasser umkrystallisiert wurde, gab bei der Analyse folgende Daten:

0,1778 g S. = 0,0254 g H_2O (über H_2SO_4) = 14,3% H_2O.

0,1720 g S. (wasserfrei) = 6 ccm N (20° C. und 747 mm B.) = 3,9% N, während für $C_{20}H_{18}NO_4Cl + 4H_2O$ 16,2% H_2O und für $C_{20}H_{18}NO_4Cl$ 3,78% N berechnet sind.

Die Reaktion dürfte in der Weise verlaufen, daß zunächst zwar der Chlorid des Oxims gebildet wird, dieses aber sofort unter Abspaltung von Hydroxylamin in Berberinchlorid übergeht nach dem Schema:



Die bei der Oximbereitung gleichzeitig entstehende β-Verbindung habe ich nicht identifizieren können. Sie schmolz bei 188—191° und gab bei der Analyse folgende Werte:

1. 0,1525 g S. = 5,9 ccm feuchten Stickstoff (t = 15° C., B. = 747 mm).
2. 0,1324 „ „ = 0,2904 g CO_2 und 0,0718 g H_2O.
3. 0,1941 „ „ = 0,4263 „ „ „ 0,0940 „ „
4. 0,1426 „ „ = 0,3112 „ „ „ 0,0750 „ „
5. 0,2515 „ „ = 9,5 ccm feuchten Stickstoff (t = 17°, B. = 754 mm).

	Gefunden:				
	1.	2.	3.	4.	5.
C	—	59,8	59,9	59,5	—
H	—	5,4	5,4	5,9	—
N	4,4	—	—	—	4,4.

Daraus läßt sich keine einigermaßen wahrscheinliche Formel ableiten.

Für die Anschauung über die Oximbildung ist ein Versuch nicht ohne Bedeutung, bei dem eine ätherische Lösung von Berberinal mit nach Brühl dargestelltem krystallisierten Hydroxylamin zusammengebracht wurde. Hierbei entstand sofort ein krystallinischer Niederschlag, der den gleichen Schmelzpunkt, wie das auf anderem Wege dargestellte Oxim besaß.

Nicht unerwähnt soll bleiben, daß einmal bei der Berberinaloximdarstellung aus der ätherischen Lösung beim Stehen im Eisschrank ca. 1 cm lange, leicht zerbrechliche Nadeln von rötlichgelber Farbe erhalten wurden, die bei 120—122° unter Zersetzung schmolzen (vgl. Phenylakridin).

b) Kondensation des Berberinals mit p-Dimethylamidoanilin.
(Berberinal-dimethylamidoanilid: $C_{28}H_{29}N_3O_4$.)

Die Darstellung des Dimethylamidoanilids gelang leicht. Eine ätherische Lösung von Berberinal wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge von p-Dimethylamidoanilin in ätherischer Lösung (aus dem Zinndoppelsalz bereitet) versetzt und vom Aether durch Destillation größtenteils befreit. Es schieden sich beim Erkalten grünlichgelb gefärbte Krystallmassen aus. Zwei Präparate schmolzen bei 122—123 resp. 128°, letzteres ziemlich scharf. Die Analyse des letzteren ergab den für das Kondensationsprodukt berechneten Stickstoffgehalt:

0,1773 g S. = 14,3 ccm Stickstoff (trocken) (t = 20°, B. = 750 mm).

Gefunden:	Berechnet für $C_{28}H_{29}N_3O_4$:
N 9,3	8,94%.

Versuche zum Nachweis der Imidgruppe im Berberinal.

Während nach vorstehendem der Nachweis der Aldehydgruppe im Berberinal keine besonderen Schwierigkeiten gemacht hat, ist mir der Nachweis der Imidgruppe nicht gelungen. Derselbe wurde auf zwei Weisen zu erbringen gesucht, nämlich a) durch Methylierung, b) durch Acylierung des Stickstoffs.

War im Berberinal eine NH-Gruppe enthalten, so war zu erwarten, daß es zwei Methylgruppen anzulagern im stande sein würde,

wie Roser[1]) für das Cotarnin dargetan hat, welches nach der Gleichung:

$$2\,C_{12}H_{15}NO_4 + 2\,CH_3J = C_{12}H_{14}NO_3J + C_{12}H_{14}NO_4(CH_3)_2J + H_2O$$

reagierte, d. h. unter Bildung von je einem Molekül Cotarninjodid und Cotarnmethinmethyljodid, die durch ihre verschiedene Löslichkeit von einander getrennt werden konnten. Die Gegenwart eines Alkohols ist wegen der dabei eintretenden Alkoholatbildung (s. Abhandlung über ψ-Ammonbasen) zu vermeiden.

Als ich demgemäß zerriebenes Berberinal mit Jodmethyl behandelte konnte ich jedoch nur Berberinjodid isolieren. Das Reaktionsprodukt, das durchaus einheitlich aussah, wies die Schwerlöslichkeit des Berberinjodids auf, und das daraus durch Einwirkung von Chlorsilber bereitete Chlorid war nach seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung nur Berberinchlorid. Es ist wohl anzunehmen, daß zunächst das Berberinal analog dem Cotarnin nach der Gleichung:

I. $$2\,C_{20}H_{19}NO_5 + 2\,CH_3J = C_{20}H_{18}NO_4J + C_{20}H_{18}NO_5(CH_3)_2J + H_2O$$

reagiert, daß aber das nach Gleichung I gebildete Wasser das Additionsprodukt nach Gleichung II zerlegt:

II. $$C_{20}H_{18}NO_5(CH_3)_2J + H_2O = C_{20}H_{18}NO_4J + 2\,CH_3OH.$$

Die geringere Beständigkeit der Aldehydformel der Berberinals im Vergleich zum Cotarnin hat sich ja auch bereits bei der Oximierung gezeigt. Ebenso wenig ist es mir gelungen das Wasserstoffatom der Imidgruppe zu acylieren, obwohl die Versuche mannigfaltig variiert wurden.

Als analog dem von Roser beim Cotarnin angewendeten Verfahren 10 g Berberinsulfat allmählich mit 120 ccm Natronlauge von 10 % versetzt und darauf mit 15 g Benzoylchlorid unter Abkühlung geschüttelt wurden, entstand wegen der großen Verwandtschaft der Chlorionen zum Berberin als ausschließliches Reaktionsprodukt Berberinchlorid. Die Versuchsanordnung wurde daher dahin modifiziert, daß eine dem im Benzoylchlorid enthaltenen Chlor äquivalente Menge von Silbernitrat zugesetzt wurde und außerdem Aether, um das eventuell gebildete Benzoylprodukt der weiteren Einwirkung des Kalihydrats zu entziehen. Es wurden demgemäß 5 g Berberinsulfat mit 20 g Kalilauge von 30 %, 8,5 g Silbernitrat, 7 g Benzoylchlorid und 100 g Aether geschüttelt, ohne daß ein Erfolg zu verzeichnen gewesen wäre. Auch als das Silbernitrat durch Sulfat ersetzt wurde, wurde von dem Aether nur eine verhältnismäßig geringe Menge aufgenommen; um das darin eventuell enthaltene Benzoylberberinal von unverändertem Berberinal zu trennen, wurde der Aether mit salzsäurehaltigem Wasser geschüttelt,

[1]) Ann. 249, 156 [1888].

und letztere Lösung nach dem Zusatz von Ammoniak von neuem sofort ausgeäthert. Der Aether hinterließ beim Verdunsten einen bräunlichgelben Körper, der bei 80° zu sintern anfing und bei 110° unter Zersetzung unscharf schmolz. Wenn danach auch die Möglichkeit, daß eine Benzoylierung eingetreten, nicht ausgeschlossen werden konnte, sprach doch die einzige Elementaranalyse, die sich ausführen ließ, nicht dafür:

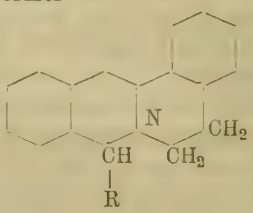
0,1506 g = 0,3609 g CO_2 und 0,0740 g H_2O = 65,4% C und 5,5% H, während für $C_{20}H_{18}NO_5(C_6H_5CO)$ = $C_{27}H_{23}NO_6$ 70,86% C und 5,07% H berechnet sind.

Auch Acylierungsversuche mit Benzoesäureanhydrid in Benzollösung und mit Benzolsulfochlorid nach Hinsberg[1]) verliefen ohne greifbares Resultat. Die Versuche wurden daher aufgegeben.

Die Konstitution der bereits von anderen Autoren dargestellten Berberinderivate.

Im Anschluß an vorstehende Experimentalstudie möchte ich mir erlauben, einige Worte über die Konstitution der von anderer Seite dargestellten Berberinderivate zu äußern. Meines Erachtens leiten sich diese Derivate zum Teil von der ψ-Basenform des Berberins, zum Teil von der Ammoniumbase ab und zwar von letzterer Form, die von E. Schmidt und Gaze beschriebenen Polysulfide, das Hexasulfid mit der Formel $(C_{20}H_{18}NO_4)S_6$ und das Pentasulfid $(C_{20}H_{18}NO_4)_2S_5$. Es handelt sich dabei um echte Salze, deren Existenz nicht wunderbar erscheinen kann, wenn man die stark alkalischen Eigenschaften des Berberiniumhydroxyds in Betracht zieht.

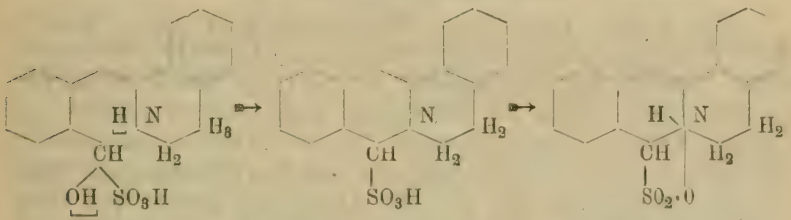
Hingegen dürften sich von der ψ-Form in erster Linie das Alkoholat, die Aceton- und die Chloroformverbindung ableiten; ihnen würde die allgemeine Formel



zukommen, worin R bedeutet: beim Alkoholat OC_2H_5,
bei der Acetonverbindung $CH_2CO\,CH_3$,
bei der Chloroformverbindung CCl_3.

[1]) Ann. 265, 178 [1891]. Ber. 23, 2962 [1890].

Hierher möchte ich aber auch rechnen die von Pommerehne (l. c.) dargestellten Jodalkylate, die sich der Chloroformverbindung ganz an die Seite stellen dürften, so daß also in ihnen R bedeuten würde CH_2J, C_2H_4J, $C_5H_{10}J$. Daraus würde sich leicht erklären, warum diese Jodalkylate von so geringer Beständigkeit sind. Auch das viel umstrittene Cyanid gehört hierher, indem R für dieses CN bedeutet. Endlich glaube ich auch, daß das von Perkin[1]) beschriebene saure Sulfit ein Derivat der ψ-Ammoniumbase und zwar der Aldehydformel ist, das derart zu stande kommt, daß eine aldehydschweflige Säure entsteht, welche ein inneres Salz bildet, also in folgendem Sinne:



Dadurch fände der Umstand seine Erklärung, daß das sogenannte Bisulfit aus verdünnter Pottaschelösung unverändert auskrystallisiert, während von einem echten Bisulfit doch erwartet werden müßte, daß es durch Pottasche zum mindesten in ein neutrales Salz verwandelt würde.

Für die Ausführung der in vorstehender Arbeit angeführten Analysen bin ich den Herren Dr. D. Bruns und Dr. O. Haars zu bestem Dank verpflichtet.

4c. Ueber die Kondensation von Pseudoammoniumbasen mit Hydroxylamin und p-Dimethylamidoanilin.

Von J. Gadamer.

Die im nachstehenden beschriebenen Versuche sind durchaus noch nicht abgeschlossen, sondern tragen vielmehr den Charakter orientierender Vorversuche. Eine genaue Durchforschung der interessanten Kondensationsprodukte ist jedoch bereits in Angriff genommen.

Wie in der allgemeinen Abhandlung über die Konstitution der Pseudoammoniumbasen bereits mitgeteilt wurde, erschien es notwendig, einige Pseudoammoniumbasen, welche nicht Derivate des dihydrierten

[1]) Journ. of the Chem. Soc. LVII, 1097.

Isochinolins sind, auf ihr Verhalten gegen Hydroxylamin und p-Dimethylamidoanilin zu untersuchen, um festzustellen, ob, wie Decker (l. c.) glaubt, nur die genannten Isochinolinabkömmlinge unter dem Einfluß einiger Reagentien zu einer intermediären Oeffnung des Ringes befähigt seien, mit anderen Worten, ob nur für diese eine Aldehyd- oder Ketonformel in Frage kommen könnte. Demgemäß wurden das Chinoliniummethyljodid, Akridin und Phenylakridinmethyljodid und das Krystallviolett zur Prüfung herangezogen.

I. Chinolinjodmethylat.

Das intensiv gelbgefärbte Chinolinjodmethylat oder n-Methylchinoliniumjodid, erhalten durch Einwirkung von Jodmethyl auf Chinolin, wurde zunächst durch Silbersulfat in das entsprechende Sulfat verwandelt, dessen Lösung mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und sofort mit Aether ausgeschüttelt wurde. Dazu wurde eine berechnete Menge ätherische p-Dimethylamidoanilinlösung (aus dem Zinndoppelsalz frisch bereitet) hinzugegeben und dann der Aether zum größten Teil durch Destillation entfernt. Leider war bei diesem Versuch gewöhnlicher Aether genommen worden. Infolgedessen färbte sich die Lösung allmählich sehr dunkel, trotzdem verblieb aber ein krystallinischer Rückstand, der auf Tonteller gestrichen und darauf mit Alkohol ausgewaschen wurde. Das durch Verunreinigung rotgefärbte Reaktionsprodukt schmolz nicht scharf. Es sinterte schon bei 90°, um bei ca. 115° vollständig ohne Zersetzung geschmolzen zu sein. Die Stickstoffbestimmungen ergaben Resultate, welche gut auf ein Kondensationsprodukt stimmten; die Daten sind aber leider verloren gegangen. In reinem Zustande dürfte die Verbindung nahezu farblos sein.

2. Akridinjodmethylat.

Die Versuche mit Akridinmethyljodid, welches durch dreistündiges Erhitzen von Akridin mit Jodmethyl im Autoklaven erhalten wurde, haben kein einwandsfreies Resultat ergeben. Sie wurden allerdings zu einer Zeit ausgeführt, als mir die Technik der fraglichen Kondensationen noch nicht so geläufig war. Einigermaßen hinderlich ist jedenfalls die große Neigung des n-Methylakridols in n-Methylakridon überzugehen:

Doch sollen die Versuche jetzt noch einmal wiederholt werden. Erwähnt soll nur werden, daß das Jodmethylat, in wässeriger Lösung mit Aceton und Kalilauge erwärmt, ölige grünliche Tropfen lieferte, die vermutlich das Kondensationsprodukt mit Aceton vorstellten. Nach einigem Stehen ging es zum Teil in grünliche Nadeln über, die aber nicht analysenrein waren.

Besser waren die Resultate beim Phenylakridin, da dasselbe eine beständigere n-Methylpseudobase liefert.

3. Phenylakridinjodmethylat.

Das Phenylakridinjodmethylat wurde gewonnen durch dreistündiges Erhitzen von Phenylakridin mit überschüssigem Jodmethyl auf 100° im Autoklaven. Das fast schwarze Reaktionsprodukt wurde mit Aether übergossen, auf einem Filter gesammelt und so lange mit Aether nachgewaschen, bis dieser nur noch wenig gefärbt ablief. Dieses Rohprodukt wurde direkt für die weiteren Versuche verwendet, da sich herausstellte, daß beim Umkrystallisieren aus Alkohol ein nicht unbeträchtlicher Teil unter Abspaltung von Jodmethyl zersetzt wurde.

a) Kondensation mit p-Dimethylamidoanilin.

5 g rohes Phenylakridinjodmethylat wurden in fein zerriebenem Zustande mit Wasser angeschüttelt und mit überschüssigem Chlorsilber bei mäßiger Wärme behandelt. Trotzdem war ein Geruch nach Halogenalkyl zu beobachten Die filtrierte gelbe Lösung wurde mit Natronlauge alkalisiert und mit Aether ausgeschüttelt. Die gelbbraune ätherische Lösung wurde 12 Stunden mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und dann mit einer aus 5 g Zinndoppelsalz bereiteten, ebenfalls getrockneten Lösung von p-Dimethylamidoanilin versetzt. Es trat sofort eine Aufhellung der Lösung ein. Der Aether wurde sodann völlig abdestilliert und es verblieb zunächst eine rötlichbraune, sirupöse Masse, die mit reinem Aether übergossen krystallinisch erstarrte. In diesem Zustande ist das Reaktionsprodukt in Aether nur wenig löslich. Es wurde daher auf einem Filter gesammelt und mit Aether ausgewaschen, bis dieser fast ungefärbt ablief. Das so bereitete Kondensationsprodukt schmilzt bei 188—189°, ist in Aether schwer löslich, leicht in Benzol, scheint aber dabei sich allmählich zu zersetzen. Es ist fast farblos mit einem geringen Stich ins Gelbliche. Die Analysen ergaben zweifellos, daß ein Kondensationsprodukt nach der Gleichung:

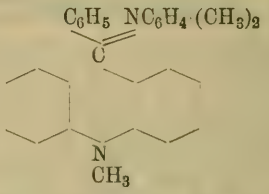
$$C_{20}H_{17}NO + C_8H_{12}N_2 = C_{28}H_{27}N_3 + H_2O$$

entstanden war.

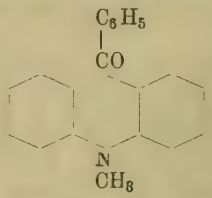
1. 0,2001 g S. = 0,6060 g CO_2 und 0,1306 g H_2O.
2. 0,2954 g S. = 25,3 ccm trockenen Stickstoff (t = 20°; B. = 760 mm).

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{28}H_{27}N_3$:
C	82,6	—	82,9
H	7,2	—	6,7
N	—	10,0	10,4.

Die Daten beweisen, daß ein Kondensationsprodukt vorlag, nicht etwa ein bloßes Additionsprodukt. Dem Kondensationsprodukte kann aber wohl nur die Formel



zukommen; er setzt also ein zweiwertig gebundenes Sauerstoffatom voraus, oder die durch Ringsprengung entstandene Ketonformel:



b) Kondensation mit Hydroxylamin.

4,2 g rohes Phenylakridinjodmethylat wurden wie oben über das Chlorid in die freie Base verwandelt und in ätherische Lösung gebracht. Zu letzterer wurde eine, wie beim Berberin beschrieben, bereitete alkoholisch-ätherische Lösung von Hydroxylamin (0,8 Chlorhydrat + 1,7 g kryst. Soda) hinzugegeben und dann der Aether abdestilliert. Der Rückstand wurde mit reinem Aether aufgenommen, wobei vollständige Lösung eintrat. Bei etwa eintägigem Stehen in verschlossenem Gefäß setzten sich an den Wandungen des letzteren harte Krystalldrusen an, die aus ansehnlichen Nadeln bestanden. Die Krystalle, welche durch Verunreinigungen ziemlich dunkel gefärbt waren und starken Glanz besaßen, hatten keinen scharfen Schmelzpunkt. Eine Stickstoffbestimmung lehrte jedoch, daß in ihnen nur das gesuchte Oxim vorliegen konnte.

0,1657 g S. = 12,7 ccm trocknen Stickstoff (t = 23°; B. = 759 mm).

Daraus berechnet sich 8,8 % Stickstoff, während das Oxim, entstanden nach der Gleichung: $C_{20}H_{17}NO + H_2NOH = C_{20}H_{18}N_2O$

$+ H_2O$, 9,3 % verlangt. Der etwas zu niedrige Stickstoffgehalt und der unscharfe Schmelzpunkt deuten darauf hin, daß dem Oxim eine kleine Menge des nachstehenden, niedriger schmelzenden Körpers beigemengt war.

Die ätherischen Mutterlaugen ließen nämlich einen in Aether leichter löslichen Körper vom Schmelzpunkt 131° auskrystallisieren. Zwei davon ausgeführte Stickstoffbestimmungen ergaben den übereinstimmenden Wert 7,7 % N.

1. 0,1126 g S. = 7,5 ccm trockenen Stickstoff (t = 23°; B. = 765 mm).
2. 0,2606 „ „ = 17,4 „ „ „ (t = 22°; B. = 762 „).

Dieser Wert würde am besten auf ein von der tertiären Karbinolformel abgeleitetes Bis-n-Methylphenylakridinhydroxylamin passen, welches sich den von Baeyer und Villiger[1]) später von Mothwurf[2]) dargestellten Hydroxylaminderivaten an die Seite stellen würde, da dieses 7,4 % Stickstoff verlangt. Doch reicht natürlich das Material zur Begründung eines endgültigen Urteils noch nicht aus.

c) Kondensation mit Aceton.

Auch mit Aceton scheint die ψ-Base ein Kondensationsprodukt zu liefern. Doch ist dieses bisher nur in der Form öliger Tropfen erhalten werden, die allmählich zu einer zwischen den Fingern erweichenden Masse erstarrten.

4. Krystallviolett.

Als Ausgangsmaterial standen mir zwei Präparate von reinem Krystallviolett zur Verfügung, die prachtvoll krystallisiert waren. Eines verdanke ich dem Entgegenkommen der Elberfelder Farbwerke, wofür ich auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank abstatten möchte, während das andere mir bereits vor Jahren von befreundeter Seite zur Verfügung gestellt wurde.

Der Kondensationsversuch wurde in gleicher Weise, wie beim Phenylakridinjodmethylat ausgeführt.

10 g Krystallviolett wurden in Wasser gelöst, mit Natronlauge alkalisiert und mit etwa 1¼ l Aether ausgeschüttelt. Die rote, ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und mit einer aus 10 g Zinndoppelsalz bereiteten, ebenfalls getrockneten p-Dimethylamidoanilinlösung versetzt. Beim Vermischen trat sofort ein Farbenumschlag ein. Die Rotfärbung verschwand und machte einer schwach olivfarbenen Platz, so daß es den Anschein erregte, als ob wider

[1]) Ber. 35, 3017 [1902].
[2]) Ber. 37, 3150 [1904].

Erwarten auch die Krystallviolettleukobase mit p-Dimethylamidoanilin sich kondensieren ließe. Beim Abdestillieren des Aethers schieden sich an den Gefäßwandungen Krusten völlig farbloser Krystalle aus, die erst allmählich eine schwache Graufärbung annahmen. Von den Mutterlaugen getrennt und mit reinem Aether übergossen, zerfielen die Krusten sofort zu einem Krystallmehl. Letzteres wurde gesammelt, mit Aether gewaschen und getrocknet. Nur schwach grauviolett gefärbte Krystallnadeln, die bei 217—18° unter Zersetzung schmolzen und an der Oberfläche sich allmählich blauviolett färbten. Der Schmelzpunkt für das Krystallviolettleukohydrat ist in der Literatur zu 195° angegeben; auch soll es dunkelviolettrote, monokline Tafeln bilden.

Es war daher anscheinend eine Veränderung mit der Substanz vorgegangen. Die Analysen lieferten jedoch Werte, welche nur mit der unveränderten Krystallviolettleukobase in Uebereinstimmung zu bringen waren:

1. 0,2958 g S. = 28,6 ccm trockenen Stickstoff (t = 21°; B. = 767,6 mm).
2. 0,2817 „ „ = 27,6 „ „ „ (t = 20°; B. = 746 „).
3. 0,207 „ „ = 19,8 „ „ „ (t = 20°; B. = 762 „).

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$C_{25}H_{31}N_3O$:
N	11,3	11,2	11,2	10,82.

Eine Elementaranalyse hatte gut auf $C_{25}H_{31}N_3O$ stimmende Werte geliefert, doch sind die Daten verloren gegangen.

Zum Vergleich wurde nun das Krystallviolettleukohydrat selbst in der nämlichen Weise dargestellt. Beim Abdestillieren des Aethers schieden sich die nämlichen Krystallkrusten wie oben aus, nur waren sie nicht farblos, sondern kupferfarben. Nach Entfernung der Mutterlauge mit reinem Aether übergossen, zerfielen die Krusten genau wie oben in ein Krystallmehl, das zu gleicher Zeit am selben Thermometer erhitzt genau denselben Schmelzpunkt besaß. Eine Stickstoffbestimmung gab 10,8% N:

0,211 g S. = 19,8 ccm trockenen Stickstoff (t = 21°; B. 751 mm).

Damit war bewiesen, daß die Krystallviolettleukobase mit p-Dimethylamidoanilin nicht reagiert, wie ja nach der Formel $\left[(C_2H)_2NC_6H_4\right]_3\!>\!C\text{-}OH$ nicht anders zu erwarten ist. Der oben mitgeteilte Farbenumschlag ist darauf zurückzuführen, daß ein den käuflichen reinen Krystallvioletten in Spuren beigemengter rotgefärbter Körper durch p-Dimethylamidoanilin verändert und beseitigt wird. Auch die kupferrote Färbung der krystallisierten Krystallviolettleukohydrate ist auf diesen Körper zurückzuführen. Im reinen Zustande ist die ψ-Base farblos.

Das Verhalten des Krystallviolettleukohydrates gegen Hydroxylamin soll später mit untersucht werden.

Das Resultat vorstehender, fragmentarischer Versuche ist: Diejenigen ψ-Ammoniumbasen, welche durch Ringöffnung zur Bildung von Aldehyd- oder Ketonformeln die Möglichkeit bieten, liefern mit Hydroxylamin und p-Dimethylamidoanilin mehr oder weniger beständige Kondensationsprodukte, so daß also auch für sie bei einer Anzahl von Reaktionen eine intermediäre Oeffnung des Ringes anzunehmen ist.[1])

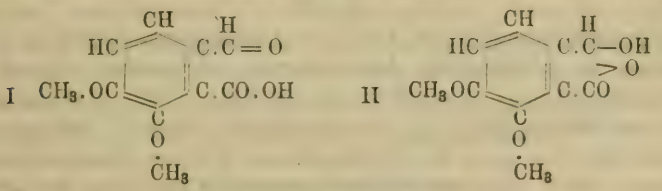
Für die Ausführung der angeführten Analysen bin ich Herrn Dr. Gaebel zu bestem Danke verpflichtet.

---

4 d. Ueber Kondensationsprodukte der Opiansäure.

Von Dr. D. Bruns[2]).

Veranlassung zu nachstehender Experimentalstudie gab der Umstand, daß die Opiansäure nach den Untersuchungen von Goldschmiedt[3]) in zwei tautomeren Formen, entweder als Aldehydsäure I oder in der Laktonform einer einbasischen und dreiatomigen Säure II zu reagieren



vermag, welch' letztere man auch kurz als Karbinolform bezeichnen kann. Dadurch erinnerte sie an die Pseudoammoniumbasen, die, wie an anderer Stelle erörtert, bald als Aldehyd- (Keton) bald als Karbinolbasen zu reagieren vermögen. Von besonderer Bedeutung war dabei, daß die Opiansäure mit Aceton, wie Goldschmiedt (l. c.) ebenfalls gezeigt hat, leicht zu kondensieren ist zu Mekonindimethylketon, das ein offenbares Analogon zu den Acetonverbindungen beim Berberin und Dehydrocorydalin ist. Durch ein eingehendes Studium der Kondensationsreaktion an diesem einfachen Körper konnte man daher zu wertvollen Schlüssen gelangen, wie sich der Reaktionsverlauf bei den

[1]) Decker: Ber. 35, 2591 [1902].

[2]) Auszug aus einem Teile der am 18. Mai 1903 von der philosophischen Fakultät Marburg angenommenen Dissertation.

[3]) Mon. f. Chem. XII, 474.

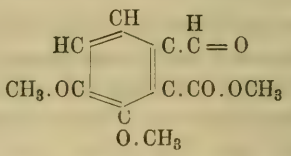
komplizierten Pseudoammoniumbasen gestalten möchte, zumal die in Frage kommenden Atomkomplexe eine unverkennbare Aehnlichkeit besitzen:

$$\begin{matrix} CO.OH \\ CHO \end{matrix} \text{ würde } \begin{matrix} NH \\ CHO \end{matrix} \text{ und } \begin{matrix} CO.O \\ CHOH \end{matrix} \text{ würde } \begin{matrix} N \\ CHOH \end{matrix}$$

entsprechen.

Ferner sollte auch festgestellt werden, ob die Opiansäure wie die genannten Alkaloide auch ein Kondensationsprodukt mit Chloroform zu bilden vermöchte.

Daß für das Kondensationsprodukt der Opiansäure zwei Formeln in Frage kommen können und wie man mit Leichtigkeit zur Entscheidung zu Gunsten einer derselben kommen könne, ist von J. Gadamer bereits in seiner vorstehenden Abhandlung über die Konstitution der Pseudoammoniumbasen gezeigt worden. Es soll daher hier darauf verwiesen werden. Dem dort Gesagten sei nur das eine noch hinzugefügt, daß außer der Opiansäure selbst auch der Opiansäuremethylester



auf seine Fähigkeit sich mit Aceton zu kondensieren untersucht wurde. In diesem ist zweifellos die Aldehydgruppe vorhanden. Gelang also eine Kondensation, so war der Beweis erbracht, daß die Aldehydgruppe dafür verantwortlich gemacht werden müsse. Obwohl dies nun nicht der Fall war, ist doch die Aldehydformel für die Kondensation anzunehmen, wie J. Gadamer in der erwähnten Abhandlung des weiteren auseinandergesetzt hat. Im nachstehenden soll unter Abstandnahme aller weiteren theoretischen Erörterungen das experimentelle Material mitgeteilt werden.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Opiansäure.

Zur Gewinnung der Opiansäure benutzte ich die Rückstände von der Tarkoninmethyljodiddarstellung. Bei der Oxydation des Narkotins mit Jod zerfällt ersteres in Tarkoninmethyljodid bezw. dessen Superjodide und Opiansäure:

$$C_{22}H_{23}NO_7 + 4\,J + H_2O = \underset{\text{Opiansäure}}{C_{10}H_{10}O_5} + \underset{\text{Tarkoninmethyljodid.}}{C_{11}H_9NO_3 \cdot CH_3J} + 3\,HJ$$

Die Superjodide krystallisieren nach dem Erkalten aus, während die Opiansäure in Lösung bleibt. Ich nahm nun zur Isolierung der Opian-

säure den trocken gewordenen Rückstand mit 15% Natronlauge auf, erwärmte einige Zeit auf dem Wasserbade und trennte dann die Lösung durch Filtrieren von dem Rückstand. Letzterer wurde nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol als der Hauptsache nach aus unverändertem Narkotin bestehend erkannt. Die gelbgefärbte Lösung mußte nun das Natriumsalz der Opiansäure und Jodsalze enthalten. Ich versuchte nun zunächst die Opiansäure in der Weise zu isolieren, daß ich die Lösung ansäuerte und mit Aether ausschüttelte. Da aber beim Ansäuern sich reichliche Mengen Jod abschieden, die bei der weiteren Verarbeitung sehr hinderlich waren, so leitete ich in die alkalische Flüssigkeit zunächst so lange Schwefeldioxyd ein, bis beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure keine Jodabscheidung mehr stattfand. Dann schüttelte ich die angesäuerte Lösung mit Aether aus. Da sich aber auch jetzt noch die filtrierte, ätherische Lösung sehr rasch durch Jodabscheidung wieder braun färbte, gab ich sie in die Lösung zurück, verdampfte vorsichtig zunächst den Aether bei mäßiger Wärme auf dem Wasserbade, machte die Flüssigkeit sodann wieder mit Natronlauge alkalisch und dampfte bis zur Trockne ein. Den Trockenrückstand zog ich mehrere Male mit heißem Alkohol aus und dampfte die vereinigten alkoholischen Filtrate wiederum zur Trockne ein. Den Rückstand nahm ich jetzt mit verdünnter Schwefelsäure auf und filtrierte die Lösung heiß ab. Nach dem Erkalten hatten sich Krystallmassen in Krusten abgeschieden. Nachdem ich diese noch einige Male aus Wasser umkrystallisiert hatte, erhielt ich sie in nur schwach gelblich gefärbten Nadeln, die sich durch ihren Schmelzpunkt = 145° als Opiansäure kennzeichneten.

Mekonindimethylketon.

Goldschmiedt[1]) hatte die Opiansäure mit Aceton in wässeriger Lösung bei Gegenwart stark verdünnter Kalilauge kondensiert. v. Hemmelmayr[2]) wies dann nach, daß auch beim Kochen der Opiansäure mit Aceton und Barytwasser am Rückflußkühler Mekonindimethylketon entstand. Endlich zeigte Book[3]), daß Nitroopiansäure in Gegenwart von Barytwasser sich bereits nach kurzem Stehen bei mäßiger Wärme mit Aceton kondensiere und dabei neben Opianindigo Acetonylnitromekonin oder, um dieselbe Nomenklatur, wie oben, zu gebrauchen, Nitromekonindimethylketon entstehe. Es war zu erwarten, daß auf diesem einfachen Wege auch das Kondensationsprodukt der Opiansäure mit Aceton erhalten werden konnte.

[1]) Mon. f. Chem. XII, 474.
[2]) Ebenda XIV, 393.
[3]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. XXXV, 1498.

Zu dem Zwecke löste ich 2 g Opiansäure in möglichst wenig Aceton, verdünnte die Lösung mit Wasser und gab einige Kubikzentimeter gesättigten Barytwassers bis zur stark alkalischen Reaktion hinzu. Sodann erwärmte ich die Mischung unter öfterem Umschwenken ½ Stunde lang auf dem Wasserbade und leitete dann, um das überschüssige Baryumhydroxyd zu entfernen, Kohlensäureanhydrid bis zur Sättigung ein. Vom ausgeschiedenen Baryumkarbonat filtrierte ich ab und erwärmte das Filtrat so lange auf dem Dampfbade, bis der Acetongeruch verschwunden war. Als ich dann nach dem Erkalten die klare Lösung mit verdünnter Salzsäure ansäuerte, fiel sofort ein reichlicher, schwach gelblich gefärbter Niederschlag aus. Ich sog denselben ab und krystallisierte ihn mehrere Male aus Alkohol um. Ich erhielt ihn so in Form sehr kleiner, weißer Nadeln, die bei 118° schmolzen. Durch die Analyse wurde der Körper als Mekonindimethylketon gekennzeichnet. Da ich von dem Rohprodukt bei Anwendung obiger Menge ca. 2,5 g erhielt, dürfte die Reaktion ziemlich quantitativ verlaufen.

Das Mekonindimethylketon ist in Wasser nur wenig, in Alkohol leicht mit saurer Reaktion löslich. Es erwies sich als wasserfrei.

0,1951 g gaben 0,1023 g H_2O und 0,4433 g CO_2.
0,2127 „ „ 0,1103 „ „ „ 0,4868 „ „

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_5$:		Gefunden:	
		1.	2.
C	62,4	62,0	62,4
H	5,6	5,9	5,8.

Einwirkung von Basen auf Mekonindimethylketon.

0,2126 g Mekonindimethylketon löste ich in Alkohol und titrierte die Lösung, Phenolphthalein als Indikator, mit einer $/_{10}$ Barytlösung. Die durch einen einfallenden Tropfen der Alkalilösung hervorgerufene Rotfärbung verschwand im Anfang sofort beim Umschwenken, je weiter die Reaktion aber fortschritt, desto langsamer verschwand die Rotfärbung. Ich titrierte nun so lange, bis die Rotfärbung der Flüssigkeit nach dem Umschwenken eine Minute lang bestehen blieb.

0,2126 g verbrauchten zur Titration 7,8 ccm Barytlösung. Da von letzterer 9,2 ccm = 10 ccm $^n/_{10}$ HCl waren, so entsprachen jene 7,8 ccm = 8,5 ccm $^n/_{10}$ $Ba(OH)_2$.

Berechnet wird für 0,2126 g Mekonindimethylketon zur Sättigung 8,5 ccm $^n/_{10}$ $Ba(OH)_2$.

Eine zweite Titrierung führte ich mit $^n/_{10}$ KOH aus. Die Erscheinungen waren hier dieselben, wie vorhin. Auch hier verlief die Reaktion gegen Ende wesentlich langsamer. Ebensoweit titriert verbrauchten hier 0,2501 g Mekonindimethylketon 10,3 ccm $^n/_{10}$ KOH. Berechnet wird ein Verbrauch von 10,4 ccm $^n/_{10}$ KOH.

Offenbar also lag in der Lösung zum Teil ein Lakton vor.

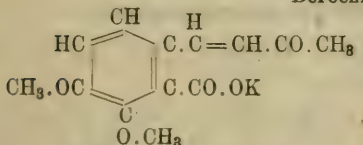
In beiden Fällen überzeugte ich mich noch besonders, daß durch das Titrieren keine Zersetzung des Mekonindimethylketons stattgefunden hatte. Zu dem Behufe ließ ich die nach dem Titrieren resultierende Flüssigkeit in einer flachen Krystallisierschale so lange stehen, bis der Alkohol verdunstet war. Die zurückbleibende wässerige Lösung säuerte sich dann mit Salzsäure an. Es begannen sofort kleine, schwach gelblich gefärbte Nadeln auszufallen, die sich durch ihren Schmelzpunkt = 119° als unveränderte Acetonopiansäure kennzeichneten.

Um weiter das durch Einwirkung der Basen entstehende Salz zu isolieren, neutralisierte ich eine weitere Menge Mekonindimethylketon genau mit $^n/_{10}$ KOH unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator und ließ die neutrale Lösung freiwillig verdunsten. Den krystallinischen Rückstand krystallisierte ich zweimal aus möglichst wenig Wasser um und erhielt das sehr leicht lösliche Salz so in Form farbloser, strahlig krystallinischer Massen.

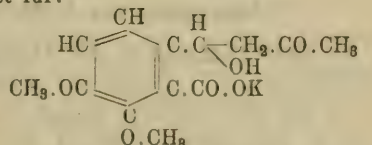
Die Analyse führte ich in der Weise aus, daß ich das Salz zunächst im Platintiegel vorsichtig verkohlte, dann veraschte. Die Asche nahm ich mit wenig Schwefelsäure auf, rauchte letztere bei mäßiger Wärme ab und brachte schließlich den Rückstand nach dem Glühen bei dunkler Rotglut als K_2SO_4 zur Wägung.

0,1684 g gaben 0,0488 K_2SO_4 = 13,0 % K.

Berechnet für:



$C_{18}H_{18}O_5K$ = 13,6 % K



$C_{13}H_{15}O_6K$ = 12,8 % K.

Einwirkung von Aceton auf Opiansäure in saurer und neutraler Lösung.

Um noch weitere Einblicke in die Verhältnisse bei der Bindung des Acetons an die Opiansäure zu erlangen, versuchte ich diese auch in saurer und in neutraler Lösung zu erzielen, allerdings ohne jeden Erfolg.

Opiansäure in wenig Aceton gelöst und die Lösung mit dem drei- bis vierfachen Volumen Wasser verdünnt, ergab bereits nach kurzer Zeit eine Ausfällung weißer Nadeln, die durch ihren Schmelzpunkt = 145° als unveränderte Opiansäure erkannt wurden.

Weiter löste ich Opiansäure in wenig Aceton, gab die dreifache Menge Wasser hinzu und säuerte mit Salzsäure an. Nach längerem

Stehen erhielt ich auch hier Abscheidung kleiner weißer Nadeln, die bei 145° schmolzen, also auch unveränderte Opiansäure waren.

Ferner neutralisierte ich eine wässerige Lösung der Opiansäure genau mit $^n/_{10}$ KOH — Phenolphthalein als Indikator — fügte etwas Aceton hinzu und ließ die Mischung kurze Zeit stehen. Dann erwärmte ich auf dem Dampfbade, bis der Geruch nach Aceton verschwunden war und säuerte die Lösung nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure an. Nach kurzer Zeit trat Abscheidung weißer Nadeln vom Schmp. 145° ein, also von unveränderter Opiansäure.

Endlich löste ich Opiansäure in Aceton, verdünnte mit Wasser und neutralisierte die Lösung nun genau mit $^n/_{10}$ KOH. Ich ließ die Lösung längere Zeit unter öfterem Umschwenken auf dem Dampfbade stehen und teilte sie dann in zwei Teile. Den einen Teil säuerte ich nach dem Erkalten sofort mit Salzsäure an und ließ ihn in offener Schale stehen. Nach einiger Zeit fielen weißgelbliche Nadeln aus, die sich durch ihren Schmelzpunkt = 145° als Opiansäure kennzeichneten. Den anderen Teil befreite ich zunächst auf dem Dampfbade von Aceton und säuerte erst nach dem Erkalten mit Salzsäure an. Auch hier waren die Krystalle, die sich nach einiger Zeit abschieden, unveränderte Opiansäure, wie ihr Schmelzpunkt = 145° erwies.

Es ist mir also unter so mannigfach abgeänderten Versuchsbedingungen in keinem Falle gelungen, in saurer und neutraler Lösung die Kondensation der Opiansäure mit Aceton zu bewirken.

Einwirkung von Aceton auf Opiansäuremethylester.

Den Methylester der Opiansäure stellte ich mir auf die von Wegscheider[1]) angegebene Weise her:

Ich rieb zu dem Zweck 3,5 g Opiansäure in einem Mörser mit 4,2 g Phosphorpentachlorid innig zusammen, wobei bereits große Mengen Chlorwasserstoff entwichen. Dann brachte ich die weichbröcklige Masse in einen kleinen Rundkolben und erhitzte denselben eine Stunde lang im Wasserbade auf 70°. Die Masse schmilzt dabei zusammen und erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch. Zur erstarrten Masse gab ich dann 50 ccm Methylalkohol. Unter Erwärmung, die durch gute Kühlung zu mäßigen ist, löst sich die krystallinische Masse auf. Die Lösung ließ ich 12 Stunden lang stehen, fügte dann das doppelte Volumen Wasser hinzu und stellte die Mischung an einen kalten Ort. Nach zweitägigem Stehen hatten sich lange, weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 87°, der gewünschte Methylester, abgeschieden.

---

[1]) Mon. f. Chem. XIII, 708.

Um nun den Ester mit Aceton zu kondensieren, löste ich 0,5 g in wenig Aceton und verdünnte mit dem dreifachen Volumen Wasser. Bereits nach wenigen Sekunden schieden sich kleine, weiße Nadeln ab, die sich durch ihren Schmelzpunkt = 85° als unveränderten Ester erwiesen.

Ich löste sodann die Nadeln wiederum in Aceton, verdünnte mit Wasser und gab sofort einige Kubikzentimeter gesättigten Barytwassers bis zur stark alkalischen Reaktion hinzu. Nach einigem Stehenlassen fällte ich das überschüssige Barythydrat mit Kohlensäure aus, erwärmte die filtrierte Lösung gelinde, bis der Acetongeruch verschwunden war und säuerte mit verdünnter Salzsäure an. Als auch nach einiger Zeit keine Fällung eintrat, schüttelte ich die Lösung mit Aether aus und überließ die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung. Es hinterblieb ein schwach gelblicher Rückstand, der bei 145° schmolz und sich dadurch als Opiansäure kennzeichnete. Es hatte also eine Zersetzung des Esters in seine Komponenten stattgefunden.

Claisen[1]) gibt in einer seiner Arbeiten über Kondensation von Aldehyden und Ketonen an, daß in manchen Fällen Cyankalium als Kondensationsmittel zu empfehlen sei, da es im Verhältnis zu den kaustischen Alkalien oder Karbonaten weniger zersetzend auf die Körper einwirkte. Ich versuchte daher auch hier mit Hilfe des Cyankaliums zum Ziele zu gelangen.

Zu dem Zweck löste ich 0,5 g Opiansäuremethylester in wenig Aceton, verdünnte mit Wasser und setzte einige Kubikzentimeter einer wässerigen Lösung von Cyankalium hinzu. Zunächst entstand beim Einfallen eines Tropfens der Cyankaliumlösung eine geringe Trübung die aber beim Umschwenken wieder verschwand. Die Flüssigkeit färbte sich dabei intensiv gelb. Nach einigen Sekunden trübte sich dann die Lösung mit einem Male durch die ganze Masse hindurch und ließ allmählich einen sehr fein verteilten, gelben Niederschlag zu Boden fallen. Letzterer wurde abgesogen und sein Schmp. bei 208 bis 210° gefunden. Er zeigte sich unlöslich in Aether, Alkohol und Wasser und schien überdies noch, wie sich bei einem Umkrystallisierungsversuch aus Essigäther zeigte, aus mindestens zwei Körpern zusammengesetzt zu sein. Seine Farbe, Löslichkeitsverhältnisse und die Umstände seiner Entstehung machen es wahrscheinlich, daß wir es hier mit einem analogen Körper zu tun haben, wie ihn Goldschmiedt und Egger[2]) aus Opiansäureäthylester mit Cyankalium in alkoholischer Lösung erhalten haben. Da bei diesem Versuch jedenfalls eine

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. 25, 3164.
[2]) Mon. f. Chem. XII, 49.

Reaktion in dem von mir gewünschten Sinne nicht stattgefunden hatte, wurde der Versuch von mir nicht weiter verfolgt.

Einwirkung von Chloroform auf Opiansäure.

Um zum Schluß auch noch zu versuchen, eine Verbindung der Opiansäure mit Chloroform darzustellen, löste ich zunächst 0,5 g Opiansäure in Wasser, setzte etwas Chloroform hinzu und fügte in kleinen Mengen unter jedesmaligem Umschütteln 30 % Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaktion hinzu. Nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade unter häufigerem Schütteln trennte ich beide Schichten. Die Chloroformlösung hinterließ nach dem Verdunsten nur einen gelinden Anflug; die wässerige Lösung machte ich mit Salzsäure sauer und schüttelte sie mit Aether aus. Aus der ätherischen Lösung hinterblieben nach dem Verdunsten reichliche Mengen gelblichen Rückstandes, der sich jedoch durch seinen Schmp. = 144° als unveränderte Opiansäure erwies.

Ich versuchte nun in alkoholischer Lösung zu arbeiten, in der ich Chloroform und Opiansäure beide in Lösung zusammenbringen konnte. Ich löste zu dem Zweck 1 g Opiansäure in absolutem Alkohol, setzte einige Kubikzentimeter Chloroform und 10 ccm $^n/_{10}$ alkoholische Kalilauge zu und erwärmte unter häufigerem Umschütteln einige Zeit lang gelinde. Auf Zusatz weniger Tropfen verdünnter Salzsäure zu der erkalteten Lösung fiel dann ein geringer, krystallinischer Rückstand aus, der sich nach dem Abfiltrieren als Chlorkalium entpuppte. Die abfiltrierte Lösung dunstete ich bei gelinder Wärme zur Trockne ein, nahm den Rückstand mit Chloroform wieder auf und ließ die filtrierte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Es blieben schwach gelblich gefärbte, gut ausgebildete Nadeln zurück, die den Schmp. = 82° zeigten. Der Körper war chlorfrei. Bei der Analyse erwies er sich als der bereits von Liebermann und Kleemann[1]) beschriebene Opiansäure-ψ-äthylester, der also durch Einwirkung des Alkohols auf die Opiansäure entstanden war.

0,0968 g gaben 0,0546 g H_2O und 0,2166 g CO_2.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_5$:	Gefunden:
C 60,5	61,0
H 5,93	6,3.

Ich kehrte bei einem weiteren Versuche wieder zur wässerigen Lösung zurück, suchte die Reaktion aber dadurch erfolgreicher zu gestalten, daß ich durch ein Rührwerk während der ganzen Dauer des Versuches eine emulsionsartige Mischung des Chloroforms und der

[1]) Ber. d. chem. Ges. 20, 882.

wässerigen Opiansäurelösung aufrecht erhielt. Ich setzte während des fortwährenden Rührens der Mischung zunächst 10 ccm N.-Kalilauge, dann nach einiger Zeit der Einwirkung 10 ccm N.-Salzsäure hinzu. Erst jetzt ließ ich die Mischung sich trennen und schied die beiden Schichten von einander. Die Chloroformlösung hinterließ nach dem Verdunsten eine geringe Menge eines weißgelblichen Körpers, der bei 145° schmolz und sich dadurch als unveränderte Opiansäure kennzeichnete. Aus der wässerigen Lösung schieden sich nach kurzer Zeit weiße Nadeln ab, die sich ebenfalls durch ihren Schmelzpunkt = 145° als Opiansäure erwiesen.

Derselbe Versuch in derselben Anordnung, nur bei einer Temperatur von 60° gehalten, wiederholt, ergab dasselbe negative Resultat.

4e. Ueber das Tarkoninmethyljodid und seine Beziehungen zu Cotarnin und Hydrocotarnin.

Von Dr. D. Bruns.

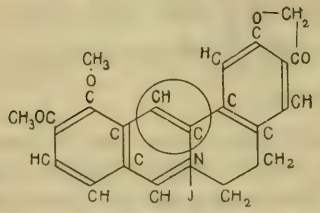
Nachstehende Experimental-Untersuchung über das Tarkoninmethyljodid wurde ausgeführt, um an diesem verhältnismäßig leicht zugänglichen Material, das in seiner Konstitution an das Corybulbin und seine Derivate erinnert, die einschlägigen Verhältnisse zu studieren und die Methoden kennen zu lernen, die auch bei dem schwerer zugänglichen Corybulbin und Isocorybulbin zum Ziele führen könnten. Sie bedeutet daher eine Vorstudie für die bereits im Jahre 1903 in diesem Archiv niedergelegte Arbeit „Ueber Corybulbin und Isocorybulbin“ [1]). Aber auch für unsere Kenntnisse über die Pseudoammoniumbasen ist diese Studie nicht ohne Bedeutung, denn sie zeigt uns, daß das Tarkoninmethyljodid, welches sich von dem Cotarninjodid nur durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet, also eine doppelte Bindung mehr hat, kaum noch die Fähigkeit besitzt, als ein Aldehyd zu reagieren. Es findet daher die von J. Gadamer in seiner Abhandlung über die Konstitution der Pseudoammoniumbasen ausgesprochene Ansicht, daß die Beständigkeit der möglichen tautomeren Formen bei den einzelnen Basen sehr verschieden sein könne, volle Bestätigung. Wenn das Tarkoninmethylhydroxyd vielleicht noch als Aldehydbase auftreten kann, so ist dies sicher in viel geringerem

[1]) Band 241, 634 [1903].

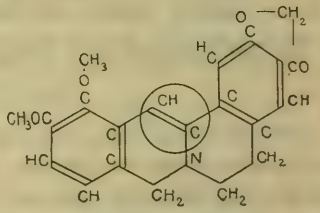
Grade der Fall als beim Berberin[1]), ja überhaupt scheint die Neigung zur Bildung der Pseudobasenform verhältnismäßig gering zu sein.

Noch von einem anderen Standpunkte aus war die Studie von Interesse. Sie lehrte nämlich die chromophore Gruppe im Berberin und den verwandten gelbgefärbten Verbindungen erkennen, oder bestätigt doch die auf andere Weise bereits gezogenen Schlüsse.

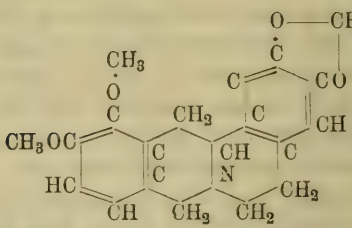
Bekanntlich geht das intensiv gelbe Berberin bei der Reduktion in das farblose Hydroberberin über, umgekehrt werden Canadin (farblos) Corydalin, und Corybulbin durch Oxydation in die gelb gefärbten Verbindungen Berberin, Dehydrocorydalin und Dehydrocorybulbin verwandelt. Da hierbei zwei Doppelbindungen zwischen C und C und zwischen C und N entstehen, mußten diese oder eine derselben die chromophoren Gruppen sein. Das dann von J. Gadamer dargestellte Dihydroberberin, welches nur noch die Doppelbindung zwischen C und C aufweist, ist noch intensiv gelb gefärbt. Daraus konnte geschlossen werden, daß letztere Gruppe der Chromophor ist, wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich ist.



Berberinjodid gelb.



Dihydroberberin gelb.



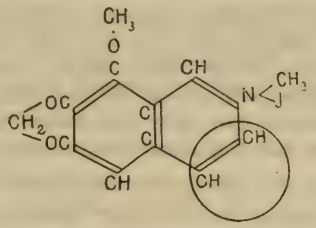
Tetrahydroberberin (Canadin) farblos.

Dabei ist die chromophore Gruppe durch einen Kreis umschrieben.

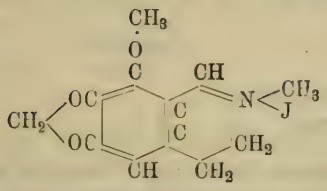
---

[1]) Anm. Allerdings ist das Verhalten des Tarkoninmethylhydroxyds gegen p-Dimethylamidoanilin noch nicht untersucht. Es wird dies jedoch jetzt nachgeholt werden. Die obige Arbeit von D. Bruns wurde bereits in Marburg ausgeführt und ist ein Teil seiner Dissertation. J. Gadamer.

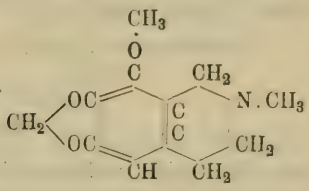
In einer ähnlichen Beziehung zu einander stehen Tarkoninmethyljodid, Cotarninjodid und Hydrocotarninjodid, indem der Wasserstoffgehalt von Verbindung zu Verbindung immer um zwei Atome zunimmt. Das Cotarninjodid ist also ein Dihydrotarkoninmethyljodid, das Hydrocotarnin ein Tetrahydroderivat des Tarkoninmethyljodids. Jedoch besteht ein Unterschied insofern, als das Cotarnin in seinen Salzen noch die Doppelbindung zwischen C und N, nicht aber zwischen C und C aufweist. Ist also letztere Gruppe die chromophore, so muß Cotarnin farblos sein, was ja in der Tat auch der Fall ist. Die Beziehungen dieser Verbindungen zu einander illustriert die nachstehende Zusammenstellung:



Tarkoninmethyljodid
gelb.



Cotarninjodid
farblos.



Hydrocotarnin
farblos.

Experimenteller Teil.

Tarkoninmethyljodid.

Das Tarkoninmethyljodid stellte ich mir durch Oxydation des Narkotins mit Jod in alkoholischer Lösung nach der Vorschrift Roser's her:[1])

Zu dem Zwecke löste ich 50 g Narkotin in 1000 g 80%igem Alkohol in der Wärme auf und gab zu der Lösung in längeren Zwischenräumen 95 g Jod in drei Portionen (60, 20, 15 g) hinzu. Die Mischung wurde dann 10 Stunden lang auf dem Dampfbade am Rückflußkühler erhitzt. Die nach

[1]) Ann. d. Chem. 245, 316.

dem Erkalten ausgeschiedenen Superjodide wurden abgesogen[1]), mit Wasser wiederum angerieben und unter zeitweiligem Erwärmen so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Braunfärbung völlig verschwunden und die Mischung rein gelb gefärbt war. Durch Aufkochen wurden die Jodide in Lösung gebracht, und die Lösung von dem abgeschiedenen Schwefel heiß abfiltriert. Später zog ich es vor, die Superjodide durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid zu zerlegen. Dies Verfahren bot den Vorteil, daß die Reaktion rascher von statten ging, und die Abscheidung von Schwefel vermieden wurde. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle bestehen aus einem Gemenge von Tarkoninmethyljodid und Jodtarkoninmethyljodid. Da letzterer Körper bedeutend schwerer löslich in Wasser ist, wie das Tarkoninmethyljodid, so trennte ich die beiden Körper in der Weise, daß ich die Krystalle samt der Mutterlauge langsam erwärmte. Bei einer bestimmten Temperatur zerfallen die Krystalle, ein Teil geht in Lösung, während ein anderer Teil als schweres, etwas dunkler gelbes Pulver zu Boden fällt. Von letzterem, dem Jodtarkoninmethyljodid filtrierte ich die Lösung möglichst rasch ab und wiederholte mit den aus dieser nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystallen das Verfahren noch einmal.

Ich erhielt so das Tarkoninmethyljodid in drusenförmig angeordneten gelben Nadeln, die bei 192° scharf schmolzen. Die Ausbeute aus 50 g Narkotin betrug 20 g Tarkoninmethyljodid.

0,2887 g gaben, bei 100° getrocknet, nichts ab.
0,2887 g gaben 0,1930 g AgJ.

Berechnet für $C_{12}H_{12}NO_3.J$:	Gefunden:
J 36,8	36,2.

Cotarnin.

Das für meine weiteren Versuche notwendige Cotarnin stellte ich mir aus dem Narkotin durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure her[2]).

40 g Narkotin wurden mit 112 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 und 320 g Wasser unter ständigem Umrühren längere Zeit bei einer konstanten Temperatur von 49° gehalten. Das Narkotin schmilzt zunächst und löst sich dann auf. Bald nach erfolgter Lösung beginnen sich in der Flüssigkeit Flocken, die von Teropiammon herrühren, abzuscheiden. Sobald diese sich nicht mehr vermehren, läßt man erkalten, filtriert von den Flocken ab und fällt das gebildete Cotarnin durch überschüssige Kalilauge aus. Nach dem Absaugen krystallisiert man es aus Benzol um.

Das Cotarnin bildet farblose Nadeln vom Schmp. 132°.

---

[1]) Aus den Mutterlaugen wurde noch das andere Spaltungsprodukt, die Opiansäure, gewonnen. (Siehe dort.)

[2]) Andersen, Ann. d. Chem. 86, 187.

Das Tarkoninmethyljodid sowohl, wie das Cotarnin versuchte ich durch Behandlung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in die Tetrahydroverbindung, das Hydrocotarnin überzuführen. Während das Tarkoninmethyljodid auf diesem Wege noch nicht reduziert worden ist, ist aus dem Cotarnin durch Einwirkung von Zink und Salzsäure in der Kälte[1]) bereits das Hydrocotarnin gewonnen worden. Mir gelang es in beiden Fällen, auf diesem Wege die gewünschte Verbindung zu erhalten.

Hydrocotarnin aus Tarkoninmethyljodid.

5 g Tarkoninmethyljodid löste ich in Wasser auf, setzte angeätztes granuliertes Zink und verdünnte Schwefelsäure zu und erwärmte die Mischung so lange auf dem Dampfbade, bis die vorher intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit farblos geworden war. Nach dem Erkalten filtrierte ich die Lösung in einen Scheidetrichter, machte sie mit 30% Ammoniak alkalisch und schüttelte sie mit Aether mehrmals aus. Die filtrierten ätherischen Lösungen wurden bis auf einen kleinen Rest abdestilliert, und der Rest in einer Krystallisierschale der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es hinterblieben farblose, zu Rosetten angeordnete Krystalle, die den dem Hydrocotarnin zukommenden Schmelzpunkt[2]) = 56° zeigten.

Hydrocotarninbromid.

Zur weiteren Kennzeichnung des gewonnenen Hydrocotarnins führte ich dasselbe in das Bromsalz über. Zu dem Zwecke löste ich 1 g Hydrocotarnin in Alkohol und versetzte die Lösung bis zur schwach sauren Reaktion mit verdünnter Bromwasserstoffsäure. Schon nach kurzer Zeit hatten sich reichliche Mengen gut ausgebildeter, farbloser Nadeln ausgeschieden, die ich noch einmal aus Wasser umkrystallisierte. Entgegen den Angaben der Literatur[3]) erwiesen sich die Krystalle als wasserfrei.

0,3030 g gaben 0,1896 g AgBr.
0,3757 „ „ 0,2351 „ „

Berechnet für $C_{12}H_{15}NO_3$.HBr:	Gefunden 1.	2.
Br 26,5	26,6	26,6.

[1]) Beckett und Wright, Journ. of chem. soc. 28, 577.
[2]) Roser, Ann. d. Chem. 249, 171.
[3]) Roscoe-Schorlemmer, Organ. Chem. 8, VI, S. 322.

Hydrocotarnin aus Cotarnin.

Die Reduzierung des Cotarnins führte ich in derselben Weise aus, wie die des Tarkoninmethyljodids.

5 g Cotarnin wurden in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser gelöst und granuliertes Zink hinzugegeben. Nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Dampfbade filtrierte ich die Lösung in einen Scheidetrichter, machte sie nach völligem Erkalten mit 30% Ammoniak stark alkalisch und schüttelte sie dann mehrere Male mit Aether aus. Die filtrierten, ätherischen Lösungen destillierte ich bis auf einen kleinen Rest ab und überließ diesen dann der freiwilligen Verdunstung. Ich erhielt auch hier Nadeln vom Schmp. 55°, die ich zur weiteren Kennzeichnung in das Bromsalz verwandelte.

Hydrocotarninbromid.

Das Salz wurde in derselben Weise, wie vorher erörtert, dargestellt.

Die Krystalle erwiesen sich beim Trocknen bei 100° auch hier als wasserfrei:

0,2207 g gaben 0,1382 g AgBr.

Berechnet für $C_{12}H_{15}NO_3.HBr$:	Gefunden:
Br 26,5	26,6.

Nachdem ich auf diese Weise nachgewiesen hatte, daß das Tarkoninmethyljodid sowohl, wie das Cotarnin durch naszierenden Wasserstoff in saurer Lösung in derselben Weise zu Hydrocotarnin reduziert wird, wie das Dehydrocorydalin zum i.-Corydalin, versuchte ich nun auch umgekehrt die Oxydation des Hydrocotarnins zum Tarkoninmethyljodid mit Jod in alkoholischer Lösung zu bewerkstelligen, eine Reaktion, die der von Ziegenbein bewirkten Oxydation des naturellen Corydalins vollständig entsprechen würde. Da es mir nun daran lag, die Bedingungen festzustellen, unter denen das Zwischenprodukt, das Cotarnin, hier entstehen und isoliert werden könnte, versuchte ich weiter durch gemäßigte Oxydation mit Jod einerseits aus dem Hydrocotarnin das Cotarnin und weiter auch aus dem Cotarnin das Tarkoninmethyljodid herzustellen. Es ist mir gelungen, in allen Fällen die Bildung der gewünschten Oxydationsstufen festzustellen, wenn auch der Prozeß nicht immer gleich glatt zu verlaufen scheint.

Oxydation des Hydrocotarnins mit Jod.

Der Versuch wurde in derselben Weise angestellt, in der Ziegenbein die Oxydation des Corydalins gelungen war.

0,1210 g zuvor über Schwefelsäure getrocknetes Hydrocotarnin wurden in einer Druckflasche mit 50 ccm einer empirisch hergestellten

Jodlösung (2 g Jod in Alkohol gelöst, auf 100 ccm aufgefüllt) übergossen und drei Stunden lang im Autoklaven auf 95—100° erhitzt. Nach dem Erkalten lagen die gebildeten Perjodide als dunkelbraunrote, formlose Massen unten am Boden der Flasche. Ich setzte nun 2 g Jodkalium, etwas $NaHCO_3$, um die entstandene Jodwasserstoffsäure zu neutralisieren, und 100 ccm $^n/_{10}$ Natriumthiosulfatlösung hinzu. Die Flüssigkeit färbte sich sofort schwach gelblich. Um auch die letzten Reste der Perjodide zu zerlegen, schüttelte ich die Mischung im Schüttelapparat so lange, bis alles gelöst war. Ich füllte sodann im Maßkolben auf 500 ccm auf und verwendete jedesmal 100 ccm der Lösung, um die überschüssig zugesetzte $^n/_{10}$ Natriumthiosulfatlösung mit $^n/_{10}$ Jodlösung — Stärkelösung als Indikator — zurückzutitrieren. Der Farbenumschlag war gut zu erkennen. Die Berechnung ergab, daß 0,1210 g Hydrocotarnin zur Oxydation 0,273 g Jod verbraucht hatten. Nach der Gleichung

$$C_{12}H_{15}NO_3 + 4J = C_{12}H_{12}NO_3J + 3HJ$$

berechnen sich 0,277 g. Die Reaktion war also anscheinend glatt verlaufen.

Wie Gadamer[1]) nachgewiesen hat, geht die quantitative Oxydation mit Jod in alkoholischer Lösung nicht immer in so einfacher Weise, wie oben, vor sich, da einerseits das Jod auch zersetzend auf den Alkohol einwirkt, andererseits die Oxydationswirkung auf die Base durch die Bildung jodwasserstoffsaurer Salze verlangsamt wird. Immerhin ist durch die Erfahrung bei der Oxydation des Corydalins, Tetrahydroberberins u. s. w. bewiesen worden, daß, wenn die Base überhaupt oxydierbar ist, die Methode praktisch genügend zuverlässige Resultate liefert. Wir können also aus dem Ergebnis unseres Versuches mit Bestimmtheit den Schluß ziehen, daß das Hydrocotarnin durch das Jod bis zum Tarkoninmethyljodid oxydiert worden ist.

Oxydation des Hydrocotarnins zu Cotarnin.

Ich wollte nun ferner versuchen, ob ich durch Anwendung einer für obige vollständige Oxydation ungenügenden Menge Jod vielleicht zum Cotarnin, dem um zwei Wasserstoffatome ärmeren Körper, gelangen könnte. Um nun aber, falls die quantitative Oxydation nicht so ganz glatt verlaufen sollte, die Isolierung der gebildeten Produkte zu ermöglichen, verwandte ich für diesen Versuch eine größere Menge Hydrocotarnin.

0,9104 g Hydrocotarnin wurden mit 75 ccm alkoholischer Jodlösung (3 g J auf 100 ccm) 9 Stunden lang im Autoklaven erhitzt.

[1]) Arch. d. Pharm. 1902, S. 32.

Nach dem Erkalten waren große Mengen lichtbrauner Nadeln auskrystallisiert, während die obenstehende Flüssigkeit nur mehr hellrot gefärbt war. Ich setzte nun wieder 2 g Jodkalium, etwas Natriumbikarbonat und 150 ccm $^1/_{10}$ $Na_2S_2O_3$-Lösung hinzu, schüttelte bis zur völligen Lösung und füllte dann auf 500 ccm auf und titrierte in einem aliquoten Teil den Ueberschuß an $^n/_{10}$ Natriumthiosulfatlösung zurück.

Es ergab sich, daß zur Oxydation 0,7747 g Jod verbraucht waren, während nach der Gleichung

$$C_{12}H_{15}NO_3 + 2\,J = C_{12}H_{14}NO_3J + HJ$$

1,04 g berechnet sind.

Die Reaktion scheint nach diesem Befunde nur unvollständig verlaufen zu sein, und ich versuchte daher, um mit Sicherheit über die etwaige Bildung von Cotarnin entscheiden zu können, das Oxydationsprodukt selbst zu isolieren. Zu dem Zwecke dunstete ich den Rest der mit überschüssigem Natriumthiosulfat versetzten Lösung auf dem Dampfbade vorsichtig zur Trockne ein und zog den Trockenrückstand mehrmals mit Alkohol aus. Nach dem Verdunsten der filtrierten alkoholischen Lösung hinterblieben nadelförmige Krystalle, die ich wiederum in Wasser löste. Die Lösung machte ich sodann mit Kalilauge alkalisch und schüttelte sie mit Aether aus. Die ätherische Lösung hinterließ dann nach dem freiwilligen Verdunsten gelbliche Nadeln, die durch ihren Schmp. = 130° als Cotarnin gekennzeichnet wurden.

Es war also tatsächlich bei dieser gemäßigten Oxydation aus dem Hydrocotarnin Cotarnin gebildet worden, wenn die Reaktion auch nicht ganz glatt verlaufen ist.

Oxydation des Cotarnins zu Tarkoninmethyljodid.

Um auch das zweite Glied der Oxydation, die Ueberführung des Cotarnins in Tarkoninmethyljodid, zur Durchführung zu bringen, übergoß ich in einer Druckflasche 0,7432 g Cotarnin mit 75 ccm einer empirischen Jodlösung (3 g Jod auf 100 ccm) und erhitzte 12 Stunden lang im Autoklaven auf 95—100°. Nach dem Erkalten hatten sich die Superjodide in Form dunkelbrauner, feiner Nadeln abgeschieden. Ich setzte wiederum 2 g Jodkalium, etwas $NaHCO_3$ und 200 ccm $^1/_{10}$ $Na_2S_2O_3$-Lösung zu, erwärmte bis zur Lösung der Perjodide und füllte nach dem Erkalten auf 500 ccm auf. Die Rücktitration ergab einen Verbrauch von 1,09 g Jod, während nach der Formel

$$C_{12}H_{15}NO_4 + 2\,J = C_{12}H_{12}NO_3J = H_2O + HJ$$

nur 0,795 g Jod berechnet sind.

Die Differenzen sind also hier besonders groß. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Fehlerquellen, die Gadamer[1]) bei dem quantitativen Oxydieren mit Jod in alkoholischer Lösung nachgewiesen hat, sich bei den größeren Mengen, die ich bei den letzten Versuchen von der Base sowohl, wie vom Jod anwandte, erheblich verstärkten.

Auch hier versuchte ich deswegen, um die Frage nach dem Oxydationsprodukt entscheiden zu können, letzteres aus der Lösung zu isolieren. Zu dem Zweck dampfte ich den Rest der nicht zur Rücktitration verwandten Flüssigkeit vorsichtig auf dem Dampfbade zur Trockne ein und zog den Trockenrückstand mit Alkohol aus. Die filtrierte alkoholische Lösung ließ ich freiwillig verdunsten und krystallisierte den Rückstand noch einmal aus Wasser um. Ich erhielt so kleine, gelbe Nadeln, die den Schmp. 187—189° zeigten. Da der Schmelzpunkt des reinen Tarkoninmethyljodids bei 192°, der des Cotarninjodids bei 165° liegt, so dürfte durch den obigen Schmelzpunkt bewiesen werden, daß die erhaltenen gelben Nadeln wirklich Tarkoninmethyljodid waren, daß also das angewandte Cotarnin durch die Oxydation mit Jod wenigstens teilweise in Tarkoninmethyljodid übergeführt worden ist.

Bei der Behandlung mit überschüssigem Jod stellt sich das Verhalten des Hydrocotarnins also völlig dem des Tetrahydroberberins und des Corydalins an die Seite. Auch hier wird glatt ein um vier Wasserstoffatome ärmeres Dehydroderivat gebildet. Durch die beiden letzten Versuche wurde auch bewiesen, daß die Oxydation des Hydrocotarnins zum Tarkoninmethyljodid tatsächlich über das Cotarnin hinwegführte. Jedoch scheinen sich diese graduell verschiedenen Oxydationen alle mehr oder weniger nebeneinander zu vollziehen, so daß man nur dann hoffen konnte auch aus dem Corybulbin den um zwei Wasserstoffatome ärmeren Körper isolieren zu können, wenn man genügend große Mengen des Ausgangsmaterials zu dem dahinzielenden Versuche verwenden konnte.

Während ich so die völlige Uebereinstimmung des Tarkoninmethyljodids mit Berberin und Dehydrocorydalin und ihrer Tetrahydroverbindungen in ihrem Verhalten gegen naszierenden Wasserstoff und Jod, wie erwartet, feststellen konnte, gestalteten sich die Verhältnisse ungünstiger, als ich das Tarkoninmethyljodid mit Aceton, Chloroform und Schwefelammonium in Wechselwirkung zu bringen versuchte und weiter auch sein Verhalten gegen starke Kalilauge und Hydroxylamin einer Prüfung unterzog. Alle diese Versuche scheiterten. Es wurde allerdings durch die Einwirkung von 30% Kalilauge zunächst ein

[1]) a. a. O.

Körper gebildet, der mit alkalischer Reaktion beim Ausschütteln mit Aether in diesen hineinging, aber sehr bald trat unter Auftreten gelber bis roter Färbungen eine weitergehende Zersetzung ein. Doch sollen die ausgeführten Versuche in folgendem kurz beschrieben werden.

Einwirkung von Aceton auf Tarkoninmethyljodid.

0,5 g Tarkoninmethyljodid kochte ich mit 5 ccm Aceton am Rückflußkühler, bis Lösung eingetreten war, und machte diese dann mit 30% Natronlauge stark alkalisch. Es schied sich hierbei ein sehr dunkel gefärbter harziger Niederschlag aus, der auch nach längerem Stehen in der Kälte nicht fest werden wollte. Nach monatelangem Aufbewahren im Exsiccator begann er an einigen Stellen fest zu werden. Vielleicht lag hier die Acetonverbindung vor, doch war der Körper in der mir vorliegenden Form nicht analysierbar.

Bei einem zweiten Versuch löste ich 0,5 g Tarkoninmethyljodid in möglichst wenig Wasser, fügte etwas Aceton hinzu und machte die Mischung mit gesättigtem Barytwasser stark alkalisch. Die Flüssigkeit blieb auch nach einigem Erwärmen völlig klar. Gut verschlossen, in der Kälte sich selbst überlassen, veränderte sich die Lösung nicht.

Einwirkung von Chloroform auf Tarkoninmethyljodid.

Wenn ich Tarkoninmethyljodid mit Chloroform zusammenbrachte, löste es sich darin auf, ohne auch nach dem Zusatz von starker Kalilauge eine Verbindung damit einzugehen. Ich versuchte nun so zum Ziele zu gelangen, daß ich das leicht lösliche Sulfat[1]) in möglichst wenig Wasser löste, mit Chloroform versetzte und mit 30% Kalilauge stark alkalisch machte. Nach längerem kräftigen Umschütteln unter zeitweiligem Erwärmen zeigte sich das Chloroform rotgelb gefärbt. Nach freiwilligem Verdunsten hinterließ die Lösung einen roten harzartigen Körper, der sich in Alkohol glatt löste — Berberin- und Dehydrocorydalinchloroform lösen sich nicht in Alkohol — und weder aus diesem, noch aus anderen Lösungsmitteln krystallinisch erhalten werden konnte. Also scheint auch hier die Reaktion nicht eingetreten zu sein.

Einwirkung von Schwefelammonium auf Tarkoninmethyljodid.

0,5 g Tarkoninmethyljodid löste ich in verdünntem Alkohol auf und versetzte die noch warme Lösung mit dem gleichen Volumen dunkelgelben Schwefelammoniums. Die Farbe der Lösung veränderte sich hierbei kaum. Nach längerem Stehen in der Kälte war ein

[1]) Darstellung siehe später.

Niederschlag entstanden, der nach dem Absaugen und raschem Auswaschen mit Alkohol und Aether weißlichgelb aussah. Durch Uebergießen mit verdünnten Säuren konnte keine Farbenänderung und kein Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrgenommen werden, so daß sich ein Polysulfid nicht gebildet zu haben schien, oder — wegen Leichtlöslichkeit nicht zur Abscheidung gekommen war.

Um die Einwirkung starker Kalilauge auf das Methyltarkoniumhydroxyd untersuchen zu können, schien es mir angebracht, zunächst das schwefelsaure Salz der Base herzustellen. Ich konnte dann aus dessen wässeriger Lösung durch die berechnete Menge titrierten Barytwassers die Schwefelsäure ausfällen und die so gewonnene Lösung der freien Base mit 30% Kalilauge behandeln.

Tarkoninmethylsulfat.

5 g Tarkoninmethyljodid löste ich in Wasser auf und digerierte die Lösung einige Zeit mit überschüssigem Silbersulfat. Ich filtrierte dann heiß vom ausgeschiedenen Jodsilber ab, wusch mehrere Male mit heißem Wasser nach und befreite die Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom gelösten Silbersulfat. Nachdem ich dann das ausgeschiedene Schwefelsilber durch Filtrieren beseitigt und den Schwefelwasserstoff durch Erwärmen verjagt hatte, dampfte ich die Lösung auf dem Wasserbade bis auf ein ein kleines Volumen ein. Da nichts auskrystallisierte, ließ ich die Lösung im Exsiccator trocken werden. Der Rückstand, eine gelbgraue Masse, wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

So gewonnen, bildet das Tarkoninmethylsulfat lange, schwach gelbliche, in Drusen angeordnete Nadeln, die sich äußerst leicht in Wasser, leicht in Alkohol lösten. Die wässerige Lösung fluoresziert grünlich.

0,2183 g gaben 0,1560 g $BaSO_4$.

	Berechnet für:		Gefunden:
	$C_{12}H_{12}NO_3 . HSO_4$:	$(C_{12}H_{12}NO_3)_2SO_4$:	
SO_4	30,5	18,04	29,5

Es lag hier mithin ein saures Salz vor.

Einwirkung starker Kalilauge auf Methyltarkoniumhydroxyd.

3 g Tarkoninmethylsulfat löste ich in Wasser und fällte durch den Zusatz einer berechneten Menge titrierten Barytwassers die Schwefelsäure aus. Ich filtrierte vom ausgeschiedenen Baryumsulfat heiß ab und versetzte die Lösung im Scheidetrichter mit 50% Natronlauge. Die Lösung trübte sich stark, ohne aber Flocken abzuscheiden.

Ich schüttelte sodann die Lösung mit Aether aus, wobei die Trübung wieder verschwand. Die sofort abfiltrierte ätherische Lösung war zunächst farblos und klar; sie reagierte alkalisch. Nach kurzer Zeit bereits nahm sie aber eine gelbliche Färbung an, die allmählich immer mehr in Rot überging. Die Hälfte der ätherischen Lösung wurde zunächst auf ein kleines Volumen abdestilliert und der Rest in einer Schale verdunstet, während ich die andere Hälfte von vornherein der freiwilligen Verdunstung überließ. In beiden Fällen resultierten rote, ölige Rückstände, die auch nach längerem Stehen keine Neigung zur Krystallisation zeigten. Beim Uebergießen mit verdünnter Schwefelsäure trat keine Aufhellung und Lösung ein, so daß an einer eingetretenen, weitergehenden Zersetzung wohl nicht zu zweifeln ist.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Methyltarkoniumhydroxyd.

Zu diesem Versuche benutzte ich zunächst dieselbe Methode, die Gadamer[1]) mit Erfolg angewendet hat, um das Berberinaloxim darzustellen. Zunächst hatte ich mir dazu eine alkoholisch-ätherische Lösung von freiem Hydroxylamin herzustellen.

Zu dem Zwecke rieb ich 2,2 g Hydroxylaminchlorhydrat mit 4,6 g krystallisiertem Natriumkarbonat in einer Porzellanschale zusammen und gab zu der hierdurch halbflüssig gewordenen Masse 20 ccm absoluten Alkohol. Um das freigewordene Kohlensäureanhydrid zu verjagen, erwärmte ich die Mischung unter Ersatz des verdampfenden Alkohols gelinde auf dem Dampfbade und spülte sie endlich mit Aether in einen 110 ccm-Kolben hinein. Nach dem Erkalten füllte ich sodann mit Aether bis zur Marke auf und filtrierte nach dem Absetzen von dem ausgeschiedenen Chlornatrium durch ein trockenes Filter ab. Von der Lösung entsprach 1 ccm = 0,2 g salzsaurem Hydroxylamin.

Zur Ausführung des Versuches löste ich 1 g Tarkoninmethylsulfat in 5 ccm Wasser, versetzte die Lösung mit 20—30 ccm 30%iger Natronlauge und schüttelte die Mischung mehrmals mit Aether aus. Die sofort abfiltrierten ätherischen Lösungen wurden vereinigt und mit 20 ccm obiger Hydroxylaminlösung versetzt. Es trat sofort eine schwache, gelbliche Trübung ein, doch gelang es mir nicht trotz sorgfältiger Abkühlung eine krystallinische Abscheidung zu erhalten. Vielmehr wurde bereits nach kurzer Zeit die Färbung der Lösung eine schmutzig rötliche, und es hinterblieb nach freiwilligem Verdunsten des Aethers ein rötlicher, öliger Rückstand, ähnlich dem, den ich bei der Einwirkung der konzentrierten Kalilauge allein erhalten hatte. Auch hier löste er sich nicht in verdünnter Schwefelsäure, so daß dieselbe Zersetzung, wie oben, eingetreten sein dürfte.

[1]) Siehe die vorstehende Arbeit über das Berberin.

Weiter versuchte ich noch auf dieselbe Weise zum Ziele zu gelangen, wie Roser[1]) das Cotarnin oximierte. Zu dem Zwecke löste ich 1,2 g Tarkoninmethylsulfat in 75 ccm absoluten Alkohol und fällte nun zunächst durch die berechnete Menge titrierten Barytwassers die Schwefelsäure aus. Ich filtrierte dann die Lösung von dem Baryumsulfat, das sich recht voluminös abgeschieden hatte, durch ein Faltenfilter in ein Kölbchen, das 0,5 g Hydroxylaminchlorhydrat enthielt. Ich erwärmte dann die Mischung zwei Stunden lang auf dem Dampfbade und ließ sie einige Tage in der Kälte stehen. Als keine krystallinische Abscheidung eintrat, dunstete ich die alkoholische Lösung bei gelinder Wärme zur Trockne, nahm den Trockenrückstand wieder mit Wasser auf, filtrierte und setzte der blanken Lösung Natriumkarbonatlösung bis zur stark alkalischen Reaktion zu, um auf diese Weise aus etwa gebildetem Oximchlorid das Oxim selbst in Freiheit zu setzen und zur Ausfällung zu bringen. Da auch hierbei die Flüssigkeit völlig blank blieb, dürfte eine Oximierung des Tarkonins auch bei diesem Versuch nicht eingetreten sein.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

183. Ueber Ameisensäure und deren titrimetrische Bestimmung.

Von E. Rupp.

(Eingegangen den 28. I. 1905.)

Nach dem M. Goldschmidt'schen Patentverfahren[2]) wird seit einiger Zeit in großer Menge Ameisensäure für technische Zwecke durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf gepulvertes Aetznatron unter Druck gewonnen.

Wie die Untersuchung ergibt, zeichnet sich die aus dem so entstandenen Natriumformiat in Freiheit gesetzte Säure durch einen verhältnismäßig hohen Grad von Reinheit aus, so daß hieraus an Hand der Hilfsmittel des pharmazeutischen Laboratoriums leicht ein den Ansprüchen des Arzneibuches entsprechendes Präparat gewonnen

[1]) Ann. d. Chem. 352, 337.

[2]) Inhaberin: Nitritfabrik Köpenick bei Berlin.

werden kann, dessen Preis sich auf etwa 25—30 Pfennige pro Kilogramm beläuft, während die Kataloge der Großdrogenhäuser für Arzneibuchware 90—100 Pfennige notieren.

Die acidimetrische Bestimmung einiger Proben jener technischen Säure ergab einen Gehalt von 98,6—99,2% HCOOH. Das spezifische Gewicht betrug 1,222—1,224, während reine 100%ige ein solches von 1,225 aufgewiesen haben würde.

Die Prüfung auf Verunreinigungen nach dem Arzneibuche lieferte in allen Teilen einwandsfreie Resultate mit Ausnahme der Chlorfreiheit, indem die 1:20 verdünnte Säure mit Silbernitratlösung eine geringe Trübung aufwies.

Als unzulässig erwies sich außerdem noch der Umstand, daß die Säure beim Verdünnen mit Wasser sich trübte. Die Ursache hiervon konnte nicht festgestellt werden, da die Menge der Trübungsstoffe eine zu geringfügige war. Das Aussehen scheint jedoch dafür zu sprechen, daß es sich um Schwefel handelt. Hierauf deutet auch der Umstand hin, daß die konzentrierte Säure sich mit Bleiacetatlösung leicht bräunt. Ferner war bei einer der untersuchten Proben die Beobachtung zu machen, daß die Säure nach längerem Verschlusse einen eben wahrnehmbaren Schwefelwasserstoffgeruch annahm, dessen Bildung sich nach folgender Gleichung vollziehen könnte:

$$HCOOH + S = CO_2 + H_2S.$$

Daß der Schwefelwasserstoff nicht präformiert in der Säure vorhanden war, sondern in ihr selbst gebildet wird, geht daraus hervor, daß nach dem Ausblasen mit Kohlensäureanhydrid der Schwefelwasserstoffgeruch von neuem auftrat und nach wie vor beim Verdünnen mit Wasser Trübung eintrat. Es steht zu vermuten, daß jene Spuren von Schwefel bei der Umwandlung des Formiates zur freien Säure in das Präparat hineingelangen. Welcher Art dieser Teil des Verfahrens ist, ließ sich aus den mir zu Gebote stehenden Patentauszügen nicht ersehen.

Da die offizinelle 25%ige Säure für Schwefel kein Lösungsvermögen mehr besitzt, so ist es leicht das Präparat hiervon zu befreien. Man verdünnt die konzentrierte Säure auf das vorgeschriebene spezifische Gewicht 1,063 und filtriert von der ausgeschiedenen Trübung ab, nachdem man zuvor 1—1½ Tage absitzen ließ, da direkt nach der Ausfällung noch kein klares Filtrat erhältlich ist.

Die so behandelte Säure darf alsdann keinerlei Reaktion mit Bleiacetatlösung mehr geben.

Um die Säure von Chlor zu befreien kann folgendermaßen verfahren werden: Man versetzt die konzentrierte Säure mit etwas

Bleiglätte (ca. 1 g für 1 Liter) und schüttelt während 24 Stunden öfters durch. Hierauf wird aus einer Glasretorte im Sandbade abdestilliert. Nach der Destillation wird entsprechend verdünnt und filtriert.

An Titrationsmethoden für Ameisensäure, die nicht einfach acidimetrischer Natur sind, sondern den Formylrest zu bestimmen gestatten, kommt praktisch nur die Bestimmungsweise nach Lieben[1]) mit alkalischer Permanganatlösung bei Wasserbadtemperatur in Betracht. Wie die Erfahrung lehrt, verläuft die Titration sehr schleppend, sodaß die letzten Tropfen von Permanganatlösung nur äußerst langsam entfärbt werden. Außerdem ist zur Erkennung der Rosafärbung, die den Reaktionsendpunkt anzeigt, ein fortwährendes Wiederabsitzenlassen des Mangansuperoxydhydratniederschlages erforderlich.

In bequemer Weise läßt sich die Bestimmung der Ameisensäure oxydimetrisch mit Hilfe von Bromlauge durchführen, wie ich letztere im Verein mit Herrn E. Rößler[2]) zu einer Reihe titrimetrischer Bestimmungen benützte, über die später berichtet werden wird.

Zur Darstellung der Bromlauge löst man im 500 ccm-Kolben 15 g Aetznatron (alcohole depurat.) in ca. 450 ccm Wasser auf, läßt völlig erkalten und gibt dann 5 ccm = 15 g Brom hinzu, das man durch gelindes Umschütteln allmählich in Lösung überführt. Das Volum wird alsdann auf die Marke ergänzt.

Der Gleichung

$$2\,NaOH + 2\,Br = NaOBr + NaBr + H_2O$$

entsprechend würde schon etwa die Hälfte der verwendeten Alkalimenge ausreichend sein, ein gewisser Ueberschuß ist jedoch empfehlenswert, um die rasche Autoxydation der Lösung

$$3\,NaOBr = 2\,NaBr + NaBrO_3$$

hintanzuhalten.

Zur Ermittelung des Sauerstoff- bezw. Jodwertes der Bromlauge

$$NaOBr + 2\,HJ = 2\,J + NaBr + H_2O$$

verdünnt man 5 ccm der Lösung in einem Glasstöpselglase mit ca. 50—75 ccm Wasser, setzt etwa 20 ccm 10%ige Salzsäure und sofort hinterher ungefähr 1 g Jodkalium zu. Nach Verlauf von 1—2 Minuten wird das ausgeschiedene Jod mit $^n/_{10}$ Thiosulfat titriert.

---

[1]) Monatsh. f. Chem. 14, 746 und 16, 219.

[2]) Jodometrische Bestimmung von Ammoniak, Ammonsalzen und anderen stickstoffhaltigen Körpern mit Hilfe von Alkalihypobromit, Freiburg 1904.

Wird die Lösung vor Luft und Licht nach Möglichkeit geschützt, so ist die Titerbeständigkeit eine verhältnismäßig gute. So betrug der Anfangstiter einer am 18. Dezember 1903 bereiteten Lösung 37,21 ccm und war am 11. März 1904 = 37,25 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat pro 10 ccm Lauge.

Bei den mit Ameisensäure angestellten Versuchen ergab sich, daß diese durch Natriumhypobromit nur in neutraler oder schwach saurer, nicht aber in alkalischer Lösung oxydiert wird. Es wurde daher bei den angestellten Versuchen zunächst mit einer Spur Salzsäure angesäuert und dann verschieden lange Zeiträume und in wechselnder Konzentration stehen gelassen. Der Hypobromitüberschuß wurde, wie bei der Titerermittelung angegeben, zurückbestimmt.

Angewandt wurden je 5 ccm einer etwa 0,5%igen Ameisensäure, von welcher bei der acidimetrischen Kontrollbestimmung 20 ccm = 22 ccm $^n/_{10}$ Natronlauge = 0,1012 g HCOOH entsprachen.

	Verdünnungsvolum	Reaktionsdauer	$^n/_{10}$ Jodverbrauch	
1	ca. 30 ccm	15 Min.	10,95 ccm	
2	„ 30 „	15 „	11,00 „	
3	„ 30 „	15 „	10,94 „	
4	„ 30 „	30 „	10,97 „	
5	„ 50—100 ccm	15 „	10,93 „	
6	„ 50—100 „	15 „	10,81 „	
7	„ 50—100 „	15 „	10,72 „	
8	„ 50—100 „	30 „	10,98 „	Theoret. Verbrauch 11,0 ccm
9	„ 50—100 „	30 „	10,98 „	
10	„ 50—100 „	30 „	11,01 „	
11	„ 50—100 „	30 „	11,02 „	
12	„ 50—100 „	1 St.	10,95 „	
13	„ 50—100 „	2 „	10,85 „	
14	„ 50—100 „	2 „	10,98 „	
15	„ 50—100 „	2½ „	10,90 „	

Die Berechnung der Resultate ergibt sich aus folgenden Ansätzen:

$$HCOOH + NaOBr = H_2O + CO_2 + NaBr$$

$$1\,NaOBr = 2\,J$$

folglich $1\,HCOOH = 2\,J$

$46\text{ g} \quad \text{„} \quad = 2\,J$

$2{,}3\text{ „} \quad \text{„} \quad = J/_{10} = \text{Thioslft.}/_{10} = 1000\text{ ccm}$

$0{,}0023\text{ „} \quad = 1\text{ ccm } ^n/_{10}\text{ Lösung.}$

5 ccm Ameisensäurelösung = 0,0253 g HCOOH = 11 ccm $^n/_{10}$ Thioslft.

Die Versuche 1—3 zeigen, daß in konzentrierter Lösung die Umsetzung bereits nach ¼ Stunde eine vollkommene ist, während man

bei stärkerer Verdünnung einer halben Stunde bedarf. Vorzuziehen ist das letztere, da in verdünnter Lösung die Konstanz der Resultate weniger durch event. Bromverluste gefährdet ist. Wie aus den Versuchen 12—15 ersichtlich, erfahren die Werte auch bei längerer Reaktionsdauer keine Steigerung mehr.

Als geeignete Versuchsanordnung ergibt sich somit die folgende: In einer gut schließenden Glasstöpselflasche verdünnt man ein geeignetes Volum der Bromlauge von bekanntem Jodwerte mit Wasser auf ca. 70—100 ccm, setzt ein derart bemessenes Volum der zu bestimmenden Ameisensäure zu, daß etwa die Hälfte Bromlauge im Ueberschusse verbleibt. Hierauf tropft man aus einer Pipette solange verdünnte Salzsäure zu, bis die an der Einfallstelle auftretende Bromgelbfärbung eben bestehen bleibt. Man läßt nun etwa 30 Minuten im Dunkeln stehen und gibt alsdann ca. 1 g Jodkalium und 10—20 ccm verdünnte Salzsäure zu, worauf das ausgeschiedene Jod mit $^n/_{10}$ Thiosulfat titriert wird. Die Differenz zwischen ursprünglichem und schließlichem Thiosulfatwerte ergibt den auf Ameisensäure entfallenden Verbrauch.

Kombiniert man die jodometrische Bestimmung mit einer acidimetrischen, so läßt sich in Gemischen von freier Ameisensäure mit Formiaten das Verhältnis beider Komponenten ermitteln, indem durch erstere Titration die Summe beider, durch letztere die freie Säure als Einzelkomponente gegeben ist.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

184. Versuche zur Synthese des Ephedrins.

Von Ernst Schmidt.

(Mitbearbeitet von Dr. F. Flaecher.)

(Eingegangen den 2. II. 1905.)

Im Anschluß an die Untersuchungen, welche E. R. Miller[1]) im Jahre 1902 auf meine Veranlassung und unter meiner Leitung über das Ephedrin ausführte, habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Dr. F. Flaecher versucht, diese oder eine damit isomere Base synthetisch darzustellen. Den hierzu eingeschlagenen Weg, sowie die auf demselben erzielten Resultate habe ich bereits auf der Naturforscher-Versammlung

[1]) Dieses Archiv 1902, 481.

in Kassel (1903) zur Wahrung eines ungestörten Weiterarbeitens kurz skizziert[1]). Die bezüglichen Mitteilungen scheinen sich jedoch der Kenntnis des Herrn M. E. Fourneau entzogen zu haben, wenigstens sind dieselben nicht in der kürzlich erschienenen Arbeit dieses Forschers: *Etudes sur les aminoalcools, Ephedrines synthetiques*[2]) erwähnt, eine Publikation, welche durch das letzte Heft des Chemischen Centralblattes (Heft 4, 1905) zu meiner Kenntnis gelangte.

Obschon die synthetischen Versuche des Herrn Fourneau sich in einer ganz anderen Richtung bewegen, als die von mir und Herrn F. Flaecher zu dem gleichen Zwecke ausgeführten, scheint es mir doch angezeigt zu sein, vorbehaltlich einer späteren ausführlichen Darlegung, schon jetzt auch an dieser Stelle von neuem auf unsere Arbeiten hinzuweisen.

Die Untersuchungen von E. R. Miller hatten gelehrt, daß es gelingt das durch erschöpfende Methylierung des Ephedrins erhältliche Methyl-Ephedrin-Methylhydroxyd im Sinne folgender Gleichung zu spalten:

$$C_9H_{10}(OH)N(CH_3)_2 \cdot CH_3 \cdot OH = C_9H_9 \cdot OH + H_2O + N(CH_3)_3.$$

Der hierbei, neben Trimethylamin, resultierende ungesättigte Alkohol $C_9H_9 \cdot OH$, besaß im Vergleich zu dem damit isomeren Zimmtalkohol (250°) einen sehr niedrigen Siedepunkt (210°); derselbe lieferte, wenn er bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung von Chromsäuremischung ausgesetzt wurde, Benzaldehyd, bezw. Benzoësäure. Nach diesem Verhalten erschien es nicht unwahrscheinlich, daß in diesem Alkohol die Gruppe $C_6H_5—C \cdot OH =$ oder $C_6H_5—CH \cdot OH—$ enthalten sein konnte.

Zur Prüfung dieser Vermutung habe ich eine mit dem Methyl-Ephedrin-Methylhydroxyd isomere Base der Formel:

$$C_6H_5—CH \cdot OH—CH_2—CH_2 \cdot N(CH_3)_2 \cdot CH_3 \cdot OH,$$

bezw. deren Chlorid dargestellt und bei deren Untersuchung gefunden, daß dieselbe sowohl als solche, als auch in Gestalt ihres Golddoppelsalzes eine große Aehnlichkeit mit den entsprechenden Abkömmlingen des Ephedrins, bezw. Pseudoephedrins zeigt. Eine Identität dieser synthetisch dargestellten Verbindung mit den entsprechenden Derivaten des Ephedrins oder Pseudoephedrins war zunächst dadurch ausgeschlossen, daß letztere vermutlich ebenso wie die naturellen Basen, optisch aktiv sind, während das synthetische Produkt an sich optisch inaktiv ist. Ob in der im nachstehenden beschriebenen Verbindung

[1]) Apoth.-Ztg. 1903, 684. Chem.-Ztg. 1903, II, 972 etc.

[2]) Journ. de Pharm. et de Chim. 1904, Dezember, 481—492.

eine Racemform vorliegt, die durch geeignete Behandlung in eine Rechts- und Linkskomponente zerlegbar ist, werden die weiteren, bisher noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen lehren.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der fraglichen Base diente das Styrylchlorid: $C_6H_5 \cdot CH = CH - CH_2Cl$, welches glatt Trimethylamin addiert. Dieses Additionsprodukt wurde weiter, zur Aufhebung der Doppelbindung, mit Brom in Reaktion versetzt, das auf diese Weise gewonnene Dibromid durch Kochen mit Wasser in ein Bromhydrin verwandelt und dieses schließlich durch nascierenden Wasserstoff von Brom befreit:

$C_6H_5 - CH = CH = CH_2 \cdot N(CH_3)_3Cl$, Trimethylamin-Styrylchlorid,
$C_6H_5 - CHBr - CHBr - CH_2 \cdot N(CH_3)_3Cl$, Dibromid,
$C_6H_5 - CH(OH) - CHBr - CH_2 \cdot N(CH_3)_3Cl$, Bromhydrin,
$C_6H_5 - CH(OH) - CH_2 - CH_2 \cdot N(CH_3)_3Cl$, Reduktionsprodukt.

Styrylchlorid: $C_6H_5 - CH = CH - CH_2Cl$. Die Darstellung dieser Verbindung gelangte nach den Angaben von G. Ramdohr[1]) durch Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoffgas auf krystallisierten Zimmtalkohol zur Ausführung. Die Eigenschaften dieses leicht erhältlichen Chlorids entsprachen den Angaben, welche hierüber in der Literatur vorliegen.

Trimethylamin-Styrylchlorid: $C_6H_5 - CH = CH - CH_2 \cdot N(CH_3)_3Cl$. Zur Darstellung dieses Additionsproduktes wurde das Styrylchlorid in der gleichen Menge absoluten Alkohols gelöst, diese Lösung mit einer äquivalenten Menge von Trimethylamin in absolut-alkoholischer Lösung von 33 % versetzt und das Gemisch hierauf 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Beim Verdunsten des Reaktionsproduktes verblieb ein fast farbloses, sirupartiges Liquidum, welches zur Identifizierung zum Teil in ein Gold-, zum Teil in ein Platindoppelsalz verwandelt wurde.

Golddoppelsalz: $C_6H_5 - CH = CH - CH_2 \cdot N(CH_3)_3Cl, AuCl_3$. Gelbe, glänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen, bei 181° schmelzend.

0,1954 g enthielten 0,075 g Au.

Gefunden:	Berechnet:
Au 35,38	35,27.

Platindoppelsalz: $[C_6H_5 - CH = CH - CH_2 \cdot N(CH_3)_3Cl]_2 PtCl_4$. Orangerote, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, bei 209,5–211,5° schmelzend.

---

[1]) Liebig's Jahresber. 1858, 446.

0,1968 g enthielten 0,0502 g Pt.

Gefunden:	Berechnet:
Pt 25,50	25,65.

Dibromid: $C_6H_5—CHBr—CHBr—CH_2 \cdot N(CH_3)_3Cl$. Die Darstellung des Dibromadditionsproduktes des Trimethylamin-Styrylchlorids bietet keine besonderen Schwierigkeiten. Wird die alkoholische Lösung letzterer Verbindung mit einer alkoholischen Bromlösung bis zur bleibenden Bromfärbung versetzt und dann der freiwilligen Verdunstung überlassen, so scheidet sich das Dibromid zum Teil direkt krystallinisch, zum Teil mit einer klebrigen Masse durchsetzt aus. Letzteres Produkt kann jedoch durch Behandlung mit wenig kaltem Alkohol ebenfalls in die krystallinische Form übergeführt werden. Aus Alkohol umkrystallisiert, resultiert das Dibromid in kleinen, farblosen oder blaßgelben Nadeln, welche bei 141—142° schmelzen.

Gefunden:	Berechnet:
Br 43,06	42,88.

Bromhydrin. Nach den Untersuchungen von C. Glaser[1]) wird das Zimmtsäuredibromid beim Kochen mit Wasser derartig verändert, daß das eine der addierten Bromatome gegen Hydroxyl ausgetauscht und infolgedessen Phenylbrommilchsäure gebildet wird, eine Säure, welche durch Einwirkung von Wasserstoff im statu nascendi in Phenylmilchsäure verwandelt werden kann. Diese Phenylmilchsäure ist nach den Untersuchungen von E. Erlenmeyer[2]) als β-Phenylmilchsäure: $C_6H_5—CH \cdot OH—CH_2—CO \cdot OH$ anzusprechen. Es lag nahe, diese Reaktionen auch auf das Dibromid des Trimethylamin-Styrylbromids zu übertragen. Zu diesem Zwecke wurde dieses Bromid mit der zehnfachen Menge Wasser 2—3 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, wobei die Abscheidung eines bräunlichen, stechend riechenden, öligen Produktes erfolgte. Letzteres erwies sich nach seinen Eigenschaften und dem Bromgehalte als Bromstyrol: C_8H_7Br.

Zur Identifizierung der weiteren Umwandlungsprodukte wurde das Filtrat von dem Bromstyrol durch Digestion mit Chlorsilber von Brom befreit und hierauf in das schwer lösliche Platindoppelsalz verwandelt.

Die Analyse dieses Doppelsalzes ergab folgende Daten:

1. 0,142 g lieferten 0,157 g CO_2 und 0,047 g H_2O.
2. 0,1455 „ „ 0,0579 „ AgBr.
3. 0,1455 „ „ 0,0296 „ Pt.

---

[1]) Annal. d. Chem. 147, 84.

[2]) Ber. d. chem. Ges. 13, 303.

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	3.	$[C_{12}H_{19}BrONCl]_2PtCl_4$:
C	30,15	—	—	30,18
H	3,76	—	—	3,98
Br	—	16,77	—	16,93
Pt	—	—	20,34	20,44.

Die Mutterlaugen dieses Platindoppelsalzes enthielten Trimethylammoniumplatinchlorid.

Reduktionsprodukt. Die Hauptmenge des obigen Bromhydrins wurde zur Entfernung des an Kohlenstoff gebundenen Broms der Einwirkung von Wasserstoff, welcher aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt wurde, ausgesetzt. Bei dieser Reduktion schied sich ein angenehm, nach Estragon, bez. Dill riechendes Oel ab, welches in dem Geruche und auch in seinen sonstigen Eigenschaften an den Alkohol erinnerte, welchen E. R. Miller bei der Spaltung des Methyl-Ephedrin-Methylhydroxyds (s. oben) erhalten hatte.

Nach Entfernung der Hauptmenge des gebildeten Zinksulfats durch Eindampfen des Reaktionsproduktes bei möglichst niedriger Temperatur und Auskrystallisieren wurde der Bromwasserstoff durch Chlorsilber beseitigt und die Flüssigkeit dann mit Goldchlorid versetzt. Hierdurch schied sich ein gelber, blätterig-krystallinischer Niederschlag aus, welcher nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser leicht durch Umkrystallisation aus heißem verdünntem Alkohol gereinigt werden konnte. Auf diese Weise resultierte das Golddoppelsalz in glänzenden, gelben Blättchen, welche in dem Aeußern und den Löslichkeitsverhältnissen dem Doppelsalze glichen, welches E. R. Miller seinerzeit aus dem Methyl-Ephedrin-Methylchlorid erhalten hatte. Der Schmelzpunkt desselben lag jedoch etwas niedriger (170°), als der der Miller'schen Verbindung (188—190°).

Die Analyse dieses Doppelsalzes ergab folgende Werte:

1. 0,1887 g lieferten 0,1885 g CO_2 und 0,0717 g H_2O.
2. 0,1575 g enthielten 0,0582 g Au.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_{12}H_{20}ONCl$, $AuCl_3$:
C	27,23	—	27,03
H	4,25	—	3,78
Au	—	36,95	36,99.

Die aus diesem Golddoppelsalze dargestellte freie Ammoniumbase entwickelte beim Kochen mit Wasser einen ähnlichen Geruch, wie das bei der Reduktion des Bromhydrins auftretende ölige Liquidum.

Die Ausbeute an obigem Golddoppelsalze war nur eine sehr geringe; 100 g Trimethylamin-Styrylchlorid lieferten nur etwa 3 g reines Goldsalz. Ich habe daher versucht zu letzterer Verbindung zu

gelangen, indem ich von dem Styrylamin, bezw. dessen Halogenwasserstoffadditionsprodukten ausging. Diese Versuche sind jedoch noch nicht zum Abschluß gediehen. Das Gleiche ist der Fall bei dem Methyl-Styrylamin.

Das Styrylamin: $C_6H_5-CH=CH-CH_2\cdot NH_2$, läßt sich in befriedigender Ausbeute erhalten, wenn man das Styrylchlorid 8 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur mit der 10fachen Menge alkoholischen Ammoniaks in Berührung läßt. Es steht diese Beobachtung nicht im Einklang mit den Versuchen von G. Ramdohr[1]), nach welchen Ammoniak in wasserfreier alkoholischer Lösung auf Styrylchlorid in der Kälte nicht einwirken soll. Nach Th. Posner[2]) ist die Ausbeute an dieser Base auch außerordentlich schlecht, wenn das Styrylchlorid nach Angabe von Ramdohr[1]) mit der 10fachen Menge alkoholischen Ammoniaks 3 Tage lang auf 100° erhitzt wird.

Das Styrylaminchlorid, welches durch Ammoniakeinwirkung bei gewöhnlicher Temperatur erhalten wurde, bildete weiße bei 210—212° schmelzende Nadeln (Cl gefunden 20,70; berechnet 20,94%). Das entsprechende Platindoppelsalz enthielt 28,67% Pt; berechnet 28,79%.

---

185. Notiz über den Harnstoff.

Von Dr. R. Gaze.

(Eingegangen den 10. II. 1905.)

Im Jahre 1903 machten M. Bamberger und A. Landsiedl[3]) eine sehr bemerkenswerte Mitteilung über das Vorkommen von Harnstoff im Pflanzenreiche. Es war diesen Forschern gelungen, diese im pflanzlichen Organismus bis dahin noch nie beobachtete Verbindung zunächst aus dem mit Sporenstaub gefüllten Kapillitium eines aus dem Pitztale in Tyrol stammenden reifen Exemplares von *Lycoperdon Bovista L.* in nicht unbeträchtlicher Menge zu isolieren. Das Gleiche war später der Fall bei anderen, ebenfalls im Pitztale gesammelten Bovisten, sowie auch bei einem ca. 12 Jahren alten, aus Bosnien stammenden Exemplare. In einem Falle betrug die Harnstoffausbeute sogar 3,5%. Auch in mehreren reifen Exemplaren von *Lycoperdon gemmatum B.*, welche im Wiener Walde gesammelt waren, konnte von

[1]) Jahresb. d. Chem. 1858, 448.
[2]) Ber. d. chem. Ges. 26, 1858.
[3]) Monatsh. f. Chem. 1903, 218.

Bamberger und Landsiedl das Vorhandensein von Harnstoff konstatiert werden.

Der Wunsch, diesen „vegetabilischen Harnstoff“ der Sammlung von Harnstoffpräparaten verschiedenen Ursprungs des hiesigen pharmazeutisch-chemischen Instituts einzureihen, war die Veranlassung, daß Herr Geh. Rat E. Schmidt sowohl reife, als auch unreife, innen vollkommen weiß aussehende Exemplare von *Lycoperdon Bovista* in der Nähe von Gersfeld (Rhön) im September vorigen Jahres sammelte und mich mit der Isolierung desselben beauftragte. Die mir zur Verfügung gestellten reifen und unreifen Boviste wurden, da sich die Angaben von Bamberger und Landsiedl nur auf reife Exemplare beziehen, gesondert behandelt. Das Resultat war jedoch, soweit es sich auf die Isolierung von Harnstoff erstreckt, bei beiden Sorten das gleiche.

Die zerkleinerten Boviste wurden zur Isolierung des Harnstoffes mehrere Wochen lang, unter häufigem Umschütteln, mit Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gelassen und der filtrierte Auszug alsdann durch Abdestillieren und schließliches freiwilliges Verdunstenlassen von Alkohol befreit. Das restierende, bräunlich gefärbte Liquidum wurde alsdann, nachdem es zuvor nochmals filtriert war, unter Abkühlen mit dem doppelten Volum starker Salpetersäure versetzt, die hierdurch bewirkte reichliche, krystallinische Ausscheidung nach Verlauf von 24 Stunden abgesogen und aus heißem Wasser, unter Zusatz von etwas Tierkohle, umkrystallisiert. Es resultierten hierdurch farblose Krystalle, die in Form und Löslichkeit mit Harnstoffnitrat übereinstimmten. Der aus diesen Krystallen durch Eindampfen mit Baryumkarbonat und Extrahieren des Rückstandes mit Alkohol gewonnene Pilz-Harnstoff krystallisierte in den typischen langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 132—133°. Dieselben lieferten die Biuretreaktion in charakteristischer Weise.

0,2356 g, bei 80° getrocknet, lieferten nach Kjeldahl 0,10965 g N.

Gefunden:	Berechnet für $CO(NH_2)_2$:
N 46,54	46,67 %.

Die der Rhön entstammenden Boviste enthielten somit im reifen und im unreifen Zustande ebenso Harnstoff, wie die Boviste anderer Provenienz. Da ich nur die Darstellung dieses Pilz-Harnstoffs bezweckte, habe ich auf die sonstigen Bestandteile dieser Boviste bisher keine Rücksicht genommen, umsoweniger als sich die Entdecker desselben ein weiteres Studium vorbehalten haben.

Aus *Lycoperdon cervinum* konnte ich viel Mannit, jedoch keinen Harnstoff isolieren.

Qualitativer Nachweis von Salpetersäure durch die Diphenylaminreaktion.

Von G. Frerichs.

(Eingegangen den 25. I. 1905.)

In der qualitativen Analyse läßt sich die Diphenylaminreaktion zum Nachweis der Salpetersäure ohne weiteres nur selten anwenden, weil viele andere Stoffe, wie z. B. Ferrisalze, Chromate usw. ebenfalls eine Blaufärbung der Diphenylaminschwefelsäure geben.

Ein sehr bequemes Mittel, die Salpetersäure von allen die Diphenylaminreaktion störenden Stoffen zu trennen, ist das Ausschütteln der Säure mit Aether.

Schüttelt man wässerige Lösungen von Salpetersäure, auch sehr verdünnte, mit Aether, so geht ein Teil der Salpetersäure in den Aether über und läßt sich dann durch die Diphenylaminreaktion leicht nachweisen.

Man übergießt die zu untersuchende Substanz in einem Reagensglase mit etwa 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und schüttelt ohne Rücksicht auf ungelöste Anteile mit etwa 20 ccm Aether. Nach dem Absetzen, welches meistens sehr rasch erfolgt, nötigenfalls durch Zusatz von wenig Alkohol beschleunigt wird, filtriert man von dem Aether eine kleine Menge (etwa 2—3 ccm) durch ein trockenes Filter in ein Reagensglas ab, fügt einige Körnchen Diphenylamin hinzu und dann etwa 5—10 ccm konzentrierte Schwefelsäure. Bei Gegenwart von Salpetersäure tritt die bekannte dunkelblaue Färbung auf. Die Schwefelsäure muß anfangs vorsichtig tropfenweise zugesetzt werden, weil dieselbe mit dem Aether sehr heftig reagiert.

Ist der Aether gelb gefärbt, so kann er Jod, Brom oder Chromsäure enthalten. Jod und Brom stören die Diphenylaminreaktion nicht. Jod gibt mit Diphenylamin und konzentrierter Schwefelsäure eine schwache Rotfärbung, welche aber mit der Salpetersäurereaktion nicht zu verwechseln ist. Chromsäure stört die Reaktion, weil dieselbe mit Diphenylaminschwefelsäure wie die Salpetersäure eine dunkle Blaufärbung gibt. Man kann aber die Chromsäure, zugleich auch Brom und Jod, sehr leicht beseitigen, indem man den Aether, falls er gelb gefärbt ist, mit wenig wässeriger schwefliger Säure schüttelt und dann die Salpetersäurereaktion mit einer kleinen Menge des filtrierten Aethers ausführt.

Veronal neues Hypnoticum

prompt und sicher wirkend; frei von schädlichen Nebenwirkungen.

Dos.: 0,5—1 g., in heissem Thee gelöst z. n.

Theocin-Natr. acetic.

neues mächtiges Diureticum.

Dos.: 0,3—0,5 g. drei- bis bis viermal täglich z. n.

Citarin
Helmitol
Agurin

Aspirin
Mesotan
Trional

Creosotal-Bayer

Duotal-Bayer

Theobromin. pur., Theobromin.-Natr. salicylic. —
Phenacetin — Sulfonal — Piperazin — Salol —
Salicylsäure und salicylsaures Natron
„Marke Bayer“

bekannt durch grösste Reinheit und hervorragend schönes Aussehen.
Acid. salicylic. voluminos., besonders geeignet für Handverkauf.

ICHTHYOL.

Der Erfolg des von uns hergestellten speziellen Schwefelpräparats hat viele sogenannte Ersatzmittel, wie z. B. **Litol**, **Isarol**, **Petrosulfol**, **Trasulfan**, **Thiolin**, **Ichthammon** etc. etc., hervorgerufen, welche nicht identisch mit unserem Präparat sind und welche obendrein unter sich verschieden sind, wofür wir in jedem einzelnen Falle den Beweis antreten können. Da diese angeblichen Ersatzpräparate anscheinend unter Mißbrauch unserer Markenrechte auch manchmal fälschlicherweise mit

Ichthyol

oder

Ammonium sulfo-ichthyolicum

gekennzeichnet werden, trotzdem unter dieser Kennzeichnung nur unser spezielles Erzeugnis, welches einzig und allein allen klinischen Versuchen zugrunde gelegen hat, verstanden wird, so bitten wir um gütige Mitteilung zwecks gerichtlicher Verfolgung, wenn irgendwo tatsächlich solche Unterschiebungen stattfinden.

Ichthyol-Gesellschaft
Cordes, Hermanni & Co.
Hamburg.

Weinkellerei

der Handelsgesellschaft Deutscher Apotheker m. b. H.

Berlin C.2, Neue Friedrichstr. 43

Köln — München

(früher Weinkellerei des Vereins der Apotheker Berlins u. der Umgegend E. V.)

empfiehlt den Herren Apothekenbesitzern folgende **unter eigener Kontrolle** stehende

Medizinal-Weine und Cognacs:

Ungarwein, Sherry, Portwein, Malaga, Rotweine, Rhein- und Moselweine, deutsche und französische Cognacs und Schaumweine.

Außer diesen genannten können sämtliche anderen Weine und Spirituosen von der **Handelsgesellschaft** bezogen werden, man verlange ausführliche Preisliste.

Die Lieferung erfolgt für Groß-Berlin frei Haus, nach außerhalb frei Bahnhof Berlin.

Den Mitgliedern der Handelsgesellschaft werden alle gefl. Weineinkäufe bei der Gewinnverteilung in Anrechnung gebracht, weshalb wir bitten, auch den Bedarf in Weinen für den Privatgebrauch bei der Handelsgesellschaft zu decken.

Soeben erschienen:

Die

Apothekengesetzgebung

Ein Leitfaden zur **Vorbereitung auf die pharmazeutischen Prüfungen,** von Apothekenbesitzer ✻✻✻✻ Leuken in Süchteln bearbeitet. ✻✻✻✻

Wiederholt hat sich, sowohl bei Prüfungen der Lehrlinge bei Besichtigung, wie bei staatlichen Prüfungen, auf dem Gebiete der Gesetzeskunde der Mangel einer übersichtlichen Zusammenstellung aller die Pharmazie betreffenden gesetzlichen Bestimmungen bemerkbar gemacht. Die vielen und vortrefflichen Gesetzsammlungen erfüllen, nach der Ansicht der betreffenden Kreise, sowohl der Examinanden wie der Lehrherren und Examinatoren, weil zu umfangreich, die Vorbereitung auf die Prüfungen nur unvollkommen.

Wenn das Werkchen auch in erster Linie für die preussischen Pharmazeuten geschrieben ist, so ist dasselbe doch dadurch, dass Raum gelassen ist zur schriftlichen Eintragung der wenigen Sonderbestimmungen, die für andere Bundesstaaten gültig sind, für weitere Kreise verwendbar.

Das Register ist sehr ausführlich angelegt und kann deshalb bei dem Repetieren gute Dienste leisten.

Durch dieses Register, sowie die vollständige Wiedergabe der verschiedenen „Verzeichnisse" und die genaue Angabe der Gesetzesstellen und Daten, dürfte die Zusammenstellung sich **auch für die Praxis des Apothekers** eignen.

In geschmackvollem, flexiblem Einbande, Taschenbuchformat, inkl. Porto und Verpackung Mk. 2.—.

Zu beziehen vom:

Deutschen Apotheker-Verein, Berlin C.2.

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein.

LIBRARY
NEW YORK
BOTANICAL
GARDEN

unter Redaktion von

E. Schmidt und H. Beckurts.

Band 243. Heft 2.

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1905.

Ausgegeben den 13. April 1905.

INHALT.

Seite

A. Tschirch, Ueber den Harzfluß 81
E. Rupp, Ueber die Jodsäure als jodoxydimetrisches Reagens . 98
E. Rupp und **E. Rössler**, Ueber die titrimetrische Bestimmung von Ammonsalzen mit Alkalihypobromit 104
A. Tschirch und **O. Müller**, Ueber die Guttapercha von Deutsch-Neu-Guinea 114
Dieselben, Ueber die Albane und das Fluavil der Sumatra-guttapercha 133
Dieselben, Ueber die Albane des Mikindani-Kautschuks aus Deutsch-Ostafrika 141
J. Gadamer, Ueber Corydalisalkaloide 147
O. Haars, Die Alkaloide der oberirdischen Teile von Corydalis cava und Corydalis solida 154

Eingegangene Beiträge.

Ed. Schaer, Ueber den Einfluß alkalischer Substanzen auf Vorgänge der spontanen Oxydation.
A. Hellström, Ueber einen weißen Perubalsam.
L. Rosenthaler, Pentosenreaktionen.
A. Tschirch und **Paul**, Ueber das Euphorbium.

(Geschlossen den 7. IV. 1905.)

SANATOGEN

wirksamstes nervenstärkendes Kräftigungsmittel.

Von mehr als 2000 Aerzten aller Culturländer erprobt und

glänzend begutachtet.

Literatur auf Wunsch gratis und franco von Bauer & Cie., Berlin S.W. 48.

Anzeigen.

1/1 Seite zum Preise von M 50.—; 1/2 Seite zum Preise von M 30.—; 1/4 Seite zum Preise von M 20.—; 1/8 Seite zum Preise von M 10.—. Die Grundschrift ist Petit. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 4200 — M 10.—. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv“ entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

66. Ueber den Harzfluss[1]).

Von A. Tschirch.

(Eingegangen den 14. II. 1905.)

Ueber den sog. „Harzfluß" der Pflanzen war bis vor kurzem[2]) nur soviel bekannt, daß derselbe zu Verwundungen in Beziehung steht, jedenfalls nach Verwundungen, seien dieselben künstlich hervorgebracht, oder spontan durch Astbruch, Blitzschlag etc. entstanden, stärker hervortritt. Welche physiologischen, physiologisch-chemischen und anatomischen Veränderungen den Harzfluß einleiten und begleiten war unbekannt. Die großen Massen Sekret, welche nach Verwundungen verschiedenster Art an Stämmen und Zweigen vieler Pflanzen nach einiger Zeit austreten, lassen sich nicht auf Austritt normal gebildeter Sekrete zurückführen. Selbst wenn die Verwundungen alle Sekretbehälter des Stammes oder Zweiges geöffnet und diese Behälter ihren gesamten Inhalt entleert hätten, würde das Sekret doch nur einen verhältnismäßig geringen Betrag erreichen und niemals viele Kilo betragen. Nun erhält man aber z. B. von einer Seestrandkiefer bis 10 kg Harzbalsam und bis 1,5 kg festes Barras im Jahr. Andererseits gibt es auch Pflanzen, welche entweder gar keine (Styrax Benzoin) oder nur im Jugendzustand (Toluifera) Harzbehälter führen, bei denen es also zu einem normalen Harzaustritte überhaupt nicht kommen

[1]) Vergl. Flora 1904, 3. Heft.

[2]) In der Literatur findet sich über den Gegenstand wenig, doch seien einige Arbeiten, die hier in Betracht fallen, genannt: Dippel, Histologie der Koniferen, Bot. Zeit 1863. Ratzeburg, Waldverderbnis, Berlin 1868 Mayr, Harz der Nadelhölzer, 1894. Frank, Krankheiten der Pflanzen, 1896. Hartig, Baumkrankheiten, 1889. Conwentz, Monographie der baltischen Bernsteinbäume, Danzig 1890. Tschirch, Angewandte Pflanzenanatomie. Moeller, Ztschr. d. allgem. österr. Apotheker-Vereins, 1896. Hartig, Wichtige Krankheiten der Nadelbäume. E. Mer, recherches sur la maladie des branches du Sapin, Journ. de botan., 1893. A. P. Anderson, Ueber abnorme Bildung von Harzbehältern, Dissertation, München 1896. Tschirch, Harze und Harzbehälter, Leipzig 1900.

MAY 6 - 1905

kann. Aber auch diese zeigen nach Verwundungen Harzfluß. Derselbe trägt also hier von vornherein einen rein pathologischen Charakter.

Welche Verhältnisse den pathologischen Harzfluß bedingen, einleiten und begleiten, kann nur auf experimentellem Wege festgestellt werden. Ich habe diesen Weg betreten und zunächst (1896—1902) in Gemeinschaft mit den Herren Nottberg und Faber, die die Versuche nach meinem Plane durchführten, den Harzfluß der Koniferen und die Bildung der sog. Harzgallen näher studiert.

Die Resultate, welche wir bei über 400 Versuchen an Abies pectinata DC., Picea vulgaris Link, Pinus silvestris L. und Larix europaea DC. — also sämtlich Pflanzen, die zur Harzung herangezogen werden — erhielten, und die durch zahlreiche Beobachtungen an natürlich entstandenen Wunden im Walde kontrolliert wurden, lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen[1]):

Durch jede Verwundung, welche das Kambium verletzt, wird bei den vier Abietineen Harzfluß erzeugt.

Dieser Harzfluß setzt sich zusammen aus einem primären, unmittelbar nach der Verwundung eintretenden und nur kurze Zeit anhaltenden Harzflusse geringer Ergiebigkeit, bei dem das Sekret aus den normalen Sekretbehältern des Holzes und der Rinde (bei der Tanne nur aus letzteren, da ihr Kanäle im Holz fehlen) stammt — also physiologischer Natur ist — sowie aus einem sekundären, ergiebigen, erst nach einiger Zeit einsetzenden Harzflusse, dessen Sekret nur aus den Kanälen des nach der Verwundung gebildeten Neuholzes stammt, die infolge des Wundreizes dort in großer Zahl entstehen. Dies Sekret ist also pathologischer Natur.

Diese pathologischen Kanäle sind schizogen und erweitern sich lysigen. Sie bilden ein reichverzweigtes anastomosierendes Netz und ragen mit ihren offenen Enden bis an die Wundfläche heran. Sie liegen in einer Zone von Tracheidalparenchym, in welchem sich alle Uebergänge von der typischen Parenchymzelle bis zur typischen Tracheide finden.

In der Rinde werden keine pathologischen Harzbehälter gebildet, daher kann sich dieselbe auch nicht am sekundären Harzfluß beteiligen.

Das Sekret ist schon in den jüngsten Kanälen vorhanden.

Der sekundäre Harzfluß beginnt im Hochsommer etwa 3—4 Wochen nach der Verwundung und hält während der Vegetationsperiode so lange an, bis die Wunde durch Ueberwallung geschlossen ist. Es

[1]) Vergl. auch Tschirch und Faber, Experimentaluntersuchungen über die Entstehung des Harzflusses bei einigen Abietineen, Arch. d. Pharm. 1901, S. 249, und Faber, Dissertation, Bern 1901, mit 2 Tafeln.

werden alljährlich in den neu gebildeten Holzteilen neue pathologische Kanäle angelegt.

Die Intensität des sekundären Harzflusses und die Menge des austretenden Sekretes ist abhängig von der Größe der Wunde und von der Dauer der Einwirkung des Wundreizes.

Ist die Wunde geschlossen (z. B. durch Ueberwallung), so hört auch der Reiz auf, und die aus dem nunmehr wieder geschlossenen Kambiumringe gebildeten Gewebselemente sind wieder völlig normal.

Der Wundreiz äußert sich kräftiger in dem oberhalb der Wunde befindlichen Zweigteil als in demjenigen unterhalb derselben. Infolgedessen werden oberhalb der Wunde zahlreiche und lange Kanäle, unterhalb weniger zahlreiche und kurze Kanäle gebildet. In vielen Fällen waren Kanäle oben bis 6, unten bis 2,5 cm von der Wunde entfernt, zu konstatieren.

Wo man bei anatomischer Untersuchung eines Koniferenholzes auf vom Normalen abweichendes, reichlicheres Auftreten von Harzgängen stößt, kann man mit Sicherheit auf die Nähe einer Wunde schließen, die zur Zeit, als diese Kanäle gebildet wurden, noch nicht geschlossen war. Denn immer ist die Bildung zahlreicher pathologischer Kanäle und damit zusammenhängend das Auftreten von sekundärem Harzfluß als Reaktion auf Wundreiz zu betrachten. Der Harzfluß trägt also den Charakter eines Wundbalsams.

Die Verwundungen, welche wir anbrachten, waren folgende:

Flachwunden. Abschälen der Außenrinde, durch Schnitte in tangentialer Richtung geführt, ohne das Kambium zu verletzen.

Brand- und Schwelwunden. Abtöten der Kambiumzone durch Erhitzen mit einer Flamme, ohne die Rinde von außen zu verletzen.

Ringelwunden. Herauslösen eines ca. 1 cm breiten Ringes.

Bohr- und Nagelwunden. Durchbohren eines Zweiges mittelst eines Bohrers oder Nagels.

Fensterwunden. Herauslösen eines rechteckigen Stückes Rinde.

Kerbwunden. Herauslösen eines keilförmigen Stückes Rinde und des darunter liegenden Splintes.

Klopfwunden. Klopfen eines Zweiges mit einem hölzernen Hammer bis zur Zerfetzung der Rinde.

Schabwunden. Abschaben der Rinde mit einer groben Feile.

Bruchwunden. Knicken von Zweigen und Abreißen von Nebenzweigen an der Insertionsstelle.

Schnittwunden. Glatte Einschnitte in radialer Richtung.

Die Folgen der Verwundung sind zwar in allen Fällen im wesentlichen stets dieselben, immerhin verhielten sich die verschiedenen Baum-

arten gegen einzelne Wunden ein wenig verschieden. Am empfindlichsten gegen Verwundungen ist die Lärche.

Die sog. „Harzgallen", die ich anfangs glaubte für den Harzfluß mit verantwortlich machen zu können, haben damit nichts zu tun, da sie allseitig geschlossen sind. Nur insofern haben sie Beziehungen dazu, als sie ebenfalls nur infolge von Verwundungen entstehen. Speziell auf diese Gebilde gerichtete Untersuchungen[1]) haben nämlich folgendes ergeben:

Harzgallen bilden sich nur infolge von Verwundungen und zwar nur, wenn das Kambium verletzt wurde.

Als erste Folge der Verwundung bildet sich ein eigentümliches Wundparenchym, welches entweder aus typischen Parenchymzellen oder aus „Tracheidalparenchym" besteht, und welches entweder ziemlich unvermittelt oder durch zahlreiche Uebergänge in typisches Tracheidengewebe übergeht. In diesem pathologischen Holzgewebe, vornehmlich in dem typischen Tracheidalparenchym bilden sich die Harzgallen und zwar, wie es scheint, rein lysigen. Einige Zellen dieses Gewebes entwickeln nämlich eine resinogene Schicht. In dieser entsteht das Sekret in ähnlicher Weise, wie ich dies für die Sekretzellen überhaupt beschrieben habe[2]). Dann beginnt die primäre und sekundäre Membran dieser Harzzellen zu verschleimen — die tertiäre Membran bleibt lange intakt — und schließlich gehen die Zellen zugrunde, und die Mitte der Harzgalle führt einen großen Harzklumpen. Die Randzellen der Harzgallen werden in diese Resinosis nicht einbezogen. Sie bilden überhaupt kein Sekret.

Weit über 400 Versuche an fünf verschiedenen Abietineen — Pinus silvestris, Picea vulgaris, Abies pectinata, Pinus Strobus und Larix europaea — mit denselben Verwundungsarten, die oben erwähnt wurden, und zahlreiche Beobachtungen an natürlich entstandenen Wunden im Walde, haben ergeben, daß Harzgallen nicht bei jeder Verwundung entstehen müssen, sondern nur unter besonderen, allerdings ziemlich häufig eintretenden Bedingungen sich bilden. Eine der häufigsten dieser Bedingungen ist die, daß eine im Umfang beträchtliche Schicht von Tracheidalparenchym durch die Ueberwallung gewissermaßen „eingefangen" wird oder größere Partien Tracheidalparenchym sich zwischen normalem Holz an der Wundstelle bilden. Jedenfalls

[1]) Vergl. Tschirch und Nottberg, Experimental-Untersuchungen über die Bildung der Harzgallen und verwandter Gebilde bei unseren Abietineen, Arch. d. Pharm. 1897, S. 256, und Nottberg's Dissertation 1897 (Abdr. aus der Ztschr. f. Pflanzenkrankheiten VII) mit 1 Taf. und 10 Textfiguren.

[2]) Harze und Harzbehälter S. 389.

ist ihre Bildung an das Vorhandensein von Tracheidalparenchyminseln oder -Streifen relativ größeren Umfanges geknüpft. Gelangen aber solche durch Ueberwallung oder Bildung normalen Holzes in den nach außen folgenden Schichten in den normalen Holzkörper hinein, dann verharzen sie auch in der Regel, und es entsteht eine Harzgalle. Die Harzgallenmutterzellen werden also stets bereits im Kambium als Parenchymzellen angelegt und zwar nur nach einer Verwundung.

Man kann also aus dem Vorhandensein einer Harzgalle stets auf eine Verwundung schließen. Oft, wenn die Harzgalle tief im Holze liegt, ist die Verwundung, welche zur Bildung der Harzgalle den Anstoß gab, längst vernarbt. Aber noch in vielen Fällen ließ sich die Verwundung, auch nach Jahren noch nachweisen, wenn wir sorgfältig darnach suchten.

Mit den pathologischen Kanälen des eigentlichen Harzflusses haben die Harzgallen nichts zu tun. Sie bilden sich bald innerhalb, bald außerhalb der Zone, wo diese Kanäle liegen. Nun kann aber bei schweren Wunden und starkem Harzfluß auch wohl einmal der Fall eintreten, daß die ganze Schicht in der die pathologischen Kanäle des Harzflusses liegen, verharzt, d. h. auch die trennenden Markstrahlen des anastomosierenden Netzes mit verharzen. Dann entstehen sog. Harzfließen oder -Platten im Gewebe, die durch ihre flache Form sich von den im allgemeinen rundlich-ovalen eigentlichen Harzgallen unterscheiden. Der Fall scheint aber relativ selten zu sein.

Vergleicht man die an rezenten Koniferen erzielten Resultate mit den Befunden, die Conwentz[1]) beim Bernstein beschreibt, so findet sich fast überall Uebereinstimmung, und ich stimme vollständig Conwentz bei, daß wir berechtigt sind anzunehmen, daß kein Baum des Bernsteinwaldes gesund war, sondern alle mehr oder weniger tiefgreifende Wunden gezeigt haben müssen.

Als „falsche Harzgallen" möchte ich eine Bildung bezeichnen, die mir einige Male, allerdings sehr selten, begegnet ist, und deren Entstehung in allen Punkten von den echten Harzgallen abweicht. Bei nicht sehr großen Wunden an Pflanzen, die die Neigung besitzen, starke Ueberwallungswülste zu bilden, kann es vorkommen, daß der Harzbalsam über der Wunde eintrocknet und dann von dem Ueberwallungswulst eingeschlossen, gewissermaßen eingefangen wird. Das Harz liegt in diesem Falle der Wunde so fest auf, daß weder der Ueberwallungswulst noch die Neuholzschichten es beiseite schieben können. Die Pflanze läßt es alsdann liegen und so gelangt die Harzinsel schließlich im Laufe der Jahre tief ins Holz hinein, eine echte

[1]) Monographie der baltischen Bernsteinbäume, Danzig 1890, S. 145.

Harzgalle vortäuschend. Derartige Bildungen sind aber von den echten Harzgallen leicht zu unterscheiden, denn sie zeigen an ihrem Rande niemals den für die typische Harzgalle charakteristischen dreifachen Saum: zu innerst in Auflösung begriffene Zellen, dann harzführendes Tracheidalparenchym und endlich Tracheidalparenchym, dessen Zellen leer sind.

Damit war die Frage, soweit sie die Gymnospermen, speziell die Koniferen betraf, beantwortet und ich konnte mich zu den Angiospermen wenden.

Mittlerweile hatte jedoch Jos. Moeller eine inhaltreiche und wichtige Arbeit über die Entstehung des Harzflusses bei Liquidambar veröffentlicht[1]), welche, ebenfalls auf Grund von Experimenten, die Frage des Harzflusses zu lösen sucht. Die Versuche wurden von L. Planchon in Montpellier, von Mohr in Mobile (Ababama) und schließlich auch von Moeller selbst ausgeführt. Jos. Moeller kommt bei Liquidambar zu folgendem Resultate:

„Weder in der Borke noch in der Rinde bildet sich Balsam, sondern einzig und allein im jungen Holze. Hier entstehen infolge von Verletzungen zunächst interzellulare, später lysigene Balsamgänge, die quer angeschnitten werden müssen, wenn sie ihren Inhalt entleeren sollen. In den Markstrahlen entsteht primär kein Balsam, doch können die Markstrahlen sekundär in die Balsambildung einbezogen werden."

Moeller hat für Liquidambar die Frage gelöst. Er war der erste, der erkannte, daß nicht die Rinde, sondern das Neuholz der Ort ist, von dem der Harzfluß ausgeht. Da sich nun herausgestellt hatte, daß die Koniferen sich ganz wie Liquidambar verhielten, lag die Vermutung nahe, daß die Bildung des Harzflusses bei den Pflanzen überhaupt nach einem einheitlichen Gesetze erfolgt, welches sowohl für die Gymnospermen wie für die Angiospermen gilt. Es blieb nunmehr zu untersuchen, ob sich die übrigen Angiospermen, bei denen wir Harzfluß beobachten, ebenso verhalten wie Liquidambar und die Koniferen.

Ich hatte bereits während meines Aufenthaltes in Indien (1888/89) eine Anzahl von Verwundungen an Harz liefernden Bäumen unternommen, die mich über eine Reihe von Fragen, den Harzfluß bei den Angiospermen betreffend, vorläufig orientierten. Doch blieb noch vieles unklar. Ich habe daher vor einigen Jahren Herrn Prof. Treub gebeten, einige Versuche in Buitenzorg anzustellen und mir das Material

[1]) Jos. Moeller, Ueber Liquidambar und Storax, Ztschr. d. allgem. österr. Apoth.-Ver. 34 (1896).

zu senden. Mit gewohnter Liebenswürdigkeit und Bereitwilligkeit ist derselbe auf meine Wünsche eingegangen, hat die Versuche genau nach dem Programm durchgeführt und mir die verwundeten Zweige alsdann gesandt.

Das Programm enthielt folgende Punkte:

1. Als zu verwundende Pflanzen wurden bezeichnet: Styrax Benzoin Dryand. (liefert die Benzoe), Canarium commune L. (liefert das Manila-Elemi), Shorrea stenoptera Burck (liefert ein Copal-Dammar), Toluifera Balsamum L. (liefert den Tolubalsam) und T. Pereirae Baillon (liefert den Perubalsam).
2. Die Wunden wurden in folgender Art angebracht:
   a) Fensterwunden. Entfernen größerer rechteckiger Rindenstücke bis an das Kambium.
   b) Ringelungswunden. Entfernen eines ringförmigen Rindenstückes.
   c) Schwelwunden. Anbrennen einer zirkumskripten Partie mittelst einer Flamme.
   d) Kleinere Schnitt- und Kerbwunden, teils nur bis zum Holz, teils in dieses hinein.

Die verwundeten Zweige wurden etwa nach drei Monaten abgesägt und mir übersandt.

Von den für die Versuche ausgewählten Pflanzen enthält Styrax Benzoin Dryand., wie ich bereits früher festgestellt hatte[1]), in keinem seiner Organe Sekretbehälter. Die Toluifera-Arten enthalten zwar in der primären Rinde der Zweige schizogene Gänge, dieselben werden jedoch später mit der primären Rinde abgeworfen. Canarium commune L. enthält in der Rinde und in den Siebteilen der markständigen Gefäßbündel Harzkanäle, Shorrea stenoptera Burck führt dergleichen im Mark.

Außer diesen Pflanzen wurde alsdann noch Liquidambar orientalis und styraciflua zum Vergleich herangezogen, von denen ich Material verwundeter Zweige Herrn Prof. Jos. Moeller verdanke, der ja die Verhältnisse bei dieser Gattung studiert und beschrieben hat.

Die Untersuchungen wurden von mir in Gemeinschaft mit Herrn Svendsen durchgeführt[2]).

---

[1]) Ber. d. d. bot. Ges. 1890, S. 48.

[2]) Betreffs der Einzelheiten sei auf die Dissertation von Svendsen verwiesen (Bern 1904).

Styrax Benzoin. Der unverwundete Zweig enthält weder in der Rinde noch im Holzkörper Sekretbehälter.

An einem Zweige von 2,7 cm Durchmesser war durch eine Ringelungswunde ein 2,5 cm breiter Rindenstreifen abgelöst worden, sodaß der Holzkörper in der ganzen Ausdehnung der Wunde freigelegt war. An der Oberseite der Wunde hatte sich ein kräftiger Ueberwallungswulst gebildet, an der Unterseite derselben ein kleinerer. Dort, wo der Rindenwulst dick war, war auch viel Neuholz gebildet, an den anderen Stellen weniger. Das Neuholz war scharf gegen das Altholz abgegrenzt und führte reichlich Harzkanäle, die sich an einzelnen Stellen bis 5 cm von der Wunde entfernt verfolgen ließen. Im Neuholz war „Tracheidalparenchym" gebildet, die Zellen waren wenig verdickt, die Markstrahlen undeutlich. Das Tracheidalparenchym zeigte alle Uebergänge zwischen Parenchym mit wenig deutlichen Hoftüpfeln und sehr kurzen Tracheiden mit kaum schräg gestellten Querwänden, bisweilen traten auch Sklereiden auf. Stärke war reichlich vorhanden. Das Neuholz trug also den Charakter von „pathologischem Holz". In diesem Gewebe hatten sich nun die Harzkanäle gebildet und zwar in der dem Altholz benachbarten Partie. Die Harzkanäle waren in ihrer Anlage schizogen und zeigten im jüngsten Stadium eine deutliche resinogene Schicht. Der fertige Kanal ist von ca. 5—8 sezernierenden Zellen umgeben. Verhältnismäßig frühzeitig beginnt die lysigene Erweiterung der Kanäle, sodaß die Kanäle nun schizolysigen werden. Die Auflösung der Zellen erfolgt in der gleichen Weise wie ich dies für die Rutaceen beschrieben habe[1]). Bemerkenswert erscheint, daß aus der Membran, bevor sie sich löst, zunächst das sog. „Lignin" verschwindet. Die Membranen der die Harzlücken umgebenden Zellen reagieren daher nicht auf Phloroglucin-Salzsäure. Die Kanäle erweitern sich schließlich so stark, daß sie von Markstrahl zu Markstrahl reichen, ja häufig werden sogar die Markstrahlen ergriffen, die Auflösung beginnt bei diesen an den keilförmigen Enden. Oft ragen, wenn der Kanal über mehrere Markstrahlen hin sich erstreckt, die Reste der Markstrahlzellen von den entgegengesetzten Seiten des Kanals in diesen hinein. In der Nähe der Wunde sind die Kanäle am größten. An den Stellen, wo der Ueberwallungswulst am dicksten ist, sind zwei Reihen von Kanälen gebildet, die aber nicht untereinander kommunizieren. Der Ueberwallungswulst liegt dem Altholz nicht fest auf, sondern es befindet sich zwischen beiden eine Spalte. In diese münden die Harzkanäle des Neuholzes und ergießen von hier aus ihren Inhalt über die Wund-

[1]) Harze und Harzbehälter S. 371.

fläche. Der der Rinde benachbarte Teil des Neuholzes pflegt keine Kanäle zu enthalten, zeigt aber oft Maserbildung.

Die Kanäle, welche über der Wunde liegen, stehen mit der Wundfläche durch den Spalt zwischen Ueberwallungswulst und Altholz in offener Kommunikation. Sie stehen aber auch untereinander in Verbindung. Denn, wie ein Tangentialschnitt lehrt, bilden alle Kanäle schließlich ein reich verzweigtes anastomosierendes Netz, in dem die Markstrahlen oder Markstrahlreste wie Inseln liegen. Auch die Kanäle unterhalb der Wunde münden auf die Wundfläche, aber begreiflicherweise ist hier der Balsamaustritt ein geringerer, erstlich, da unterhalb der Wunde weniger Harzbehälter liegen und ferner der Balsam hier nur dann austritt, wenn er herausgepreßt wird, während er aus dem Kanalnetz oberhalb der Wunde einfach ausfließt, der eigenen Schwere folgend. Aber auch an den Seitenrändern der Wunden kann wegen der reichen Anastomosen Balsam austreten. Er wird aber hier nur an einzelnen Stellen in Form von Tröpfchen austreten, während er von oben her als breiter Strom die Wunde überflutet und von unten her als schmaler Streifen hervorquillt. Die Beobachtung lehrt, daß dies in der Tat sich so verhält.

Auch in der Rinde, besonders im äußeren Teile derselben, finden sich Harzlücken. Dieselben stehen nicht selten durch in den Markstrahlen verlaufende Radialspalten mit den Kanälen des Neuholzes in Verbindung, und zwar mit den größten und in der Erweiterung am meisten vorgeschrittenen. Die radialen Verbindungskanäle entstehen ebenfalls zunächst durch Auseinanderweichen benachbarter Zellen, also schizogen, erweitern sich aber ebenfalls lysigen. Sie setzen sich über das Kambium hin, wo sie ziemlich schmal sind, in die Rinde fort und erreichen die sekundäre Rinde durchsetzend, die äußere Grenze derselben. Besonders hier entstehen die Rindenlücken. Diese sind meist keilförmig, mehr hoch als breit. Ihre Bildung beginnt in den Markstrahlen. Allmählich wird aber das ganze umgebende Gewebe ergriffen, sogar die mechanischen Elemente, wie ich dies schon früher beschrieben habe[1]). Die Bildung der Rindenlücken wird also gewissermaßen vom Holz her angeregt, wenn in diesem die Resinose weit vorgeschritten ist.

Je weiter man sich von der Wundstelle entfernt, um so seltener werden die Kanäle, und auch das Tracheidalparenchym geht allmählich durch zahlreiche Zwischenformen in normales Holz über. Diese

---

[1]) Ueber die Entwickelungsgeschichte einiger Sekretbehälter und die Genesis ihrer Sekrete. Ber. d. d. bot. Ges. 1888, S. 2; vergl. auch Wiesner, Mikroskopische Untersuchungen S. 89 und Rohstoffe 2. Aufl., S. 331.

Rückkehr zur Normale erfolgt unterhalb der Wunde rascher als oberhalb derselben.

Der Zweig, an dem sich eine „Fensterwunde" befand, verhielt sich im großen und ganzen gleich, ebenso ein solcher, aus dem ein keilförmiges Stück herausgeschnitten worden war.

Die vorstehenden Untersuchungen wurden dann noch an Harzstücken der Droge kontrolliert, denen Gewebsreste anhingen. Man findet nämlich in der Siambenzoe des Handels, selten bei der in Tränen, fast regelmäßig bei der in Platten, anhängende, fest mit dem Harz verklebte und von Harz durchtränkte Gewebsreste. Die Tränen werden nämlich von der Wundfläche abgelöst, während die Platten offenbar aus der Rinde, und zwischen Rinde und Altholz herausgelöst werden.

Von 12 beiderseits mit Gewebsresten bedeckten Harzstücken waren 7 beiderseits mit Rinde, 2 beiderseits mit Holz und 3 einerseits mit Rinde, andererseits mit Holz bedeckt. Von 27 einseitig mit Gewebsresten bedeckten Harzstücken waren 19 mit Rinde, 8 mit Holz bedeckt. Aehnliche von mir schon früher gemachte Beobachtungen hatten mich damals zu dem Schlusse geführt[1]), daß die Benzoe vornehmlich in der Rinde entstehen müsse.

In allen Fällen ließ sich feststellen, daß das Harz in den Geweben gebildet war, zwischen deren Resten es lag, denn die das Harz unmittelbar umgebenden Zellen zeigten die Auflösungserscheinungen und die Reaktionen ihrer Wände, von denen oben die Rede war. Anatomisch stimmten die Gewebe ganz mit denen von Styrax Benzoin Dr. aus Buitenzorg überein. Um das sehr brüchige Gewebe schneidbar zu machen, wurden die mit Aether-Alkohol entharzten Stücke an der Wasserstrahlpumpe mit verdünntem Glyzerin imbibiert.

Die Untersuchung des Drogenmaterials ergab vollständige Uebereinstimmung mit den oben beschriebenen Untersuchungen in Buitenzorg verwundeter Zweige, sodaß, da die Droge aus Siam, das Buitenzorger Material aber von aus Sumatra stammenden Pflanzen herrührte, nunmehr erwiesen ist, daß die Bildung der Siam- und der Sumatrabenzoe in gleicher Weise vor sich geht.

Canarium commune L. In der primären Rinde der Zweige liegen in Ausbuchtungen von Bastzellgruppen große schizogene Sekretbehälter, kleinere in der sekundären Rinde. Gleichgebaute Harzgänge finden sich auch im Siebteil der markständigen Bündel. Die Kanäle sind hier und da lysigen erweitert. Das Holz enthält keine Sekretbehälter.

[1]) Ber. d. d. bot. Ges. 1888, S. 10.

Von einem ca. 6 cm dicken Zweige war ein ca. 5 cm breiter Rindenstreifen entfernt worden. Das Zweigstück wurde 112 Tage nach der Verwundung abgeschnitten. Oberhalb der Wunde hatte sich ein fast zentimeterdicker sehr regelmäßiger Ueberwallungswulst gebildet. Unter dem Ueberwallungswulst war Harzfluß zu bemerken. Unterhalb der Wunde war der Ueberwallungswulst kleiner, der Harzfluß geringer.

Im inneren Teile des nach der Verwundung gebildeten Neuholzes lag ein einfacher Kreis von Sekretbehältern, eingebettet in eine breite Parenchymzone, deren Zellen fast reinen Parenchymcharakter besaßen und kaum zum Tracheidalparenchym gerechnet werden können. Die Zone war etwa 12 Zellen breit. Nach außen ging sie in fast normales Holz über, doch waren die Elemente dieses Neuholzes durchweg kürzer.

Die Sekretbehälter werden schizogen angelegt und erweitern sich lysigen zu oft beträchtlichen Lücken. Sie bilden auch hier ein anastomosierendes Netz und münden in den Spalt zwischen Ueberwallungswulst und Altholz.

Die Rinde zeigte keine Veränderungen, selbst die Sekretbehälter waren unverändert geblieben, neue nicht angelegt.

Im Ueberwallungswulst des Holzes war Maserbildung zu bemerken.

Auch hier bei Canarium zeigte es sich, daß der Wundreiz sich viel stärker in der oberhalb der Wunde liegenden Partie bemerkbar macht, als in der unterhalb derselben liegenden. Die Kanäle verschwinden früher, bleiben kleiner und ihre Zahl ist geringer, das Neuholz weicht in seinem Bau weniger vom Altholz ab, der Ueberwallungswulst zeigt schwächere Maserbildung.

Ein Zweigstück war durch „Anschwelen" verwundet. Die Rinde war außen rissig und verkohlt, aber an keiner Stelle vom Aste abgelöst. Harzfluß war nicht eingetreten. Unter der geschwelten Rindenstelle war das Holz dunkel gefärbt, das Kambium war abgestorben. Das Neuholz zeigte wenig Abnormes, Kanäle waren nicht gebildet. Doch zeigten die Gefäße des Neuholzes sowie auch des benachbarten Altholzes Thyllenverschluß, der bei Canarium überhaupt den sonst so verbreiteten Gummiverschluß ersetzt. Nur in der unmittelbaren Nähe der Wunde fand sich Tracheidalparenchym.

Auch bei einer Kerbschnittwunde wurden keine Harzkanäle im Neuholz gefunden, obwohl auch hier Tracheidalparenchym auftrat. Doch waren „Harzgallen" in verschiedenen Entwickelungsstadien zu bemerken. Dieselben zeigten ganz die gleiche Entwickelungsgeschichte und das gleiche Verhalten wie die Harzgallen von Pinus[1]).

Aus vorstehend skizziertem Verhalten ergibt sich, daß bei Canarium commune nur bei großen Wunden Harzfluß eintritt.

[1]) Harze und Harzbehälter S. 393.

Shorrea stenoptera Burck. Schizogene Sekretbehälter finden sich im Mark und im Zentrum der Blattspurstränge, sowie bei älteren Zweigen auch im Holzkörper und zwar in den Holzparenchymbändern.

Die verwundeten Stücke zeigten „Fensterwunden", Kerb- und Schwelwunden. Die Zweige waren 110 Tage nach der Verwundung geschnitten worden.

Die Fensterwunde war ca. 20 qcm groß. Rings um dieselbe hatten sich Ueberwallungswülste gebildet. Am stärksten war der obere Wulst, geringer die Seitenwülste, am geringsten der Basalwulst. Harzfluß war reichlich, besonders oben eingetreten.

In der Nähe der Wunde war im Neuholz Tracheidalparenchym und in demselben eine Reihe Harzbehälter gebildet, die um so kleiner waren, je weiter sie von der Wunde entfernt lagen. In der Wundnähe waren sie groß und lysigen erweitert. Auch das Tracheidalparenchym wird allmählich schmäler, wenn man sich von der Wunde entfernt. Oberhalb der Wunde sind noch 4 cm von der Wundstelle entfernt Harzkanäle um $^3/_4$ des Zweigumfanges nachzuweisen, im letzten, der Wunde abgekehrten Viertel fehlen sie. Unterhalb der Wunde findet man sie fast nur noch an der der Wundstelle entsprechenden Partie des Zweigquerschnittes.

Auch die Wundfläche zeigte einige Harztröpfchen. Dieselben entstammten horizontalstreichenden, zu den Blattspuren führenden Radialkanälen, waren also primärer Harzfluß. Die Kanäle, welche diese Tröpfchen geliefert hatten, waren durch Thyllen verschlossen, die durch Auswachsen von Sezernierungszellen zu stande kommen, wie ich dies schon früher bei Balsamea Myrrha beschrieben habe[1]).

Im Altholz tritt reichlich Thyllenbildung in den Gefäßen ein. Die Rinde zeigt keine Veränderung.

Bei kleineren Wunden wurden im Wundholze keine Sekretbehälter gebildet. Auch bei einer Schwelung, bei der die Rinde erhalten blieb, waren solche nicht zu bemerken, wohl aber Tracheidalparenchym und kurze, abnorme Holzelemente.

Toluifera Pereirae Baillon und T. Balsamum L. Der anatomische Bau der Achsenorgane dieser beiden Pflanzen stimmt vollständig überein. Bei jungen Zweigen finden sich kleine schizogene Sekretbehälter in der primären Rinde. Aber schon bei einem 6 mm dicken Zweige sind dieselben gewöhnlich samt der primären Rinde durch Borkebildung abgestoßen[2]). Doch kommt es auch vor, daß sie

---

[1]) Angewandte Pflanzenanatomie S. 481, Fig. 565.

[2]) Harze und Harzbehälter S. 396.

noch bei 4 cm dicken Aesten erhalten sind. In der sekundären Rinde, im Holz und Mark fehlen die Sekretbehälter ganz. Daß der Balsam ein rein pathologisches Produkt sein muß, habe ich schon früher auf Grund chemischer und mikroskopischer Untersuchungen hervorgehoben[1]).

Leider lagen von diesem Material nur Stücke vor, die verhältnismäßig kleine Wunden (Ringelung, Kerbschnitt, Kreuzschnitt) erhalten hatten. Bei keinem derselben war Bildung von Kanälen im Wundholz und dementsprechend Harzfluß zu beobachten. Keines der Stücke war geschwelt worden. Und so läßt sich leider nicht sagen, ob Toluifera dem Gesetze folgt. Ich zweifle übrigens nicht daran, daß auch hier die Verhältnisse ähnlich liegen werden, wenn große Wunden (ähnlich wie bei der Tolubalsamgewinnung) hergestellt, oder gar kräftiges Schwelen angewandt und tiefgreifende Verletzungen (wie bei der Perubalsamgewinnung) angebracht werden. Denn bei kleinen Wunden sehen wir ja auch bei Canarium und Shorrea die Kanalbildung unterbleiben.

Liquidambar orientalis und styraciflua. Beide Pflanzen zeigen im Bau des Stammes keine Unterschiede. Sie führen nur im Mark schizogene Harzkanäle[2]).

Das untersuchte Material verdanken wir Herrn Prof. Moeller. Wir suchten namentlich noch einige ergänzende Fragen zu lösen, da bereits von Moeller die Grundfrage dahin beantwortet worden war, daß bei Verletzungen pathologische Harzkanäle im Neuholz entstehen. Wir haben besonders den von Moeller unbeantwortet gelassenen Fragen: Wie entstehen und erweitern sich die Kanäle? — wie ergießt sich der Balsam über die Wundfläche? — und stehen die Kanäle in Kommunikation unter einander? — unsere Aufmerksamkeit geschenkt.

Von Liquidambar styraciflua lagen Stücke vor, die von dem verwundeten Stamme in der nächsten Nähe der „Gürtelung“ losgelöst waren und deutlichen Harzfluß zeigten.

Von Liquidambar orientalis lag ein Zweigstück von 4 cm Durchmesser vor mit einer 4:3 cm messenden Fensterwunde. Am oberen Teile der Wunde war ein Ueberwallungswulst gebildet. Unterhalb desselben war Harzfluß zu bemerken.

Liquidambar styraciflua. Hier führt der Wundreiz zu sehr ausgiebiger Harzkanalbildung. In der Nähe der Wunde lagen im Neuholz drei konzentrische Reihen von Harzkanälen. Am entgegengesetzten Ende war aber nur eine zu sehen. Die Kanäle entstehen

[1]) Tschirch und Trog, Studien über den Perubalsam und seine Entstehung. Arch. d. Pharm. 1894, S. 93.

[2]) Vergl. auch Moeller a. a. O.

auch hier in einer schmalen Zone von Tracheidalparenchym, wie dies bereits Moeller beschreibt. Die Kanäle zeigten sehr schön die „resinogene Schicht“ [1]), die leicht identifiziert werden konnte, auch noch schön zum Quellen und Kontrahieren gebracht werden konnte. Auch die lysigene Erweiterung ist hier sehr gut zu verfolgen. Sie erfolgt etwa in der Weise wie bei den Anacardiaceen[2]) und beginnt mit einem Vakuoligwerden des Zellinhaltes und einer Verschleimung der Zwischenwand, die zur Herauslösung der Zellen führt. Uebrigens werden bei der lysigenen Erweiterung schließlich auch die Markstrahlen ergriffen und zwar zunächst meist an ihren Enden, bisweilen aber auch an den Seiten. Auch hier wird der Zellinhalt zunächst vakuolig. Schließlich ragen die Reste der Markstrahlen in die Harzlücke zapfenartig hinein. An guten Tangentialschnitten durch die kanalführende Zone läßt sich auch leicht die von Moeller als fraglich hingestellte Kommunikation der Harzkanäle feststellen. Sie bilden ein reichanastomosierendes Netz, wie dies von uns auch für die übrigen Pflanzen mit Harzfluß nachgewiesen war.

Ob die Rinde sich, etwa in der Weise wie bei Styrax Benzoin, in späteren Stadien der Entwickelung an der Harzproduktion beteiligt, ließ sich an dem Materiale, das zu früh vom Stamme gelöst war, nicht entscheiden. Durch mechanisches Zerreißen des Rindengewebes gelangt bisweilen etwas Balsam aus der Harzkanalschicht an die Oberfläche der Rinde, Kanäle waren aber nicht zu beobachten. Doch deuten Moellers Beobachtungen an Drogenmaterial darauf, daß auch hier radial verlaufende Verbindungen der Harzkanalschicht mit der Rinde und in dieser Harzlücken vorkommen können. Dieselben treten aber offenbar erst in späteren Stadien auf.

Der Erguß des Balsams über die Wundfläche erfolgt ganz wie bei Styrax Benzoin. Das Kanalsystem steht mit der Spalte zwischen Ueberwallungswulst und Altholz in offener Kommunikation.

Liquidambar orientalis. Von dieser Pflanze lag nur Material in jüngeren Entwickelungsstadien vor. Die Verhältnisse lagen genau so wie bei L. styraciflua, nur waren die Zellen des Neuholzes kleiner und auch die Harzkanäle zeigten einen geringeren Durchmesser.

Somit ist nunmehr erwiesen, daß es ein einheitliches Gesetz für den Harzfluß gibt, welches sowohl für die Gymnospermen wie die Angiospermen gilt. Der primäre Harzfluß ist scharf von dem sekundären, dem eigentlichen Harzfluß, zu

[1]) Harze und Harzbehälter, S. 359.
[2]) Harze und Harzbehälter, S. 372.

trennen. Er ist nie ergiebig, und erfolgt stets unmittelbar nach der Verletzung. Er stellt den Harzaustritt aus den normalen Kanälen dar, die bei jeder Verletzung, die ihre Wand trifft, ihren Inhalt ausfließen lassen. Nur verhältnismäßig wenige Harzsekrete sind Produkte des primären Harzflusses, z. B. Mastix, Sandarac, Straßburger Terpentin. Er wird stets ganz unterbleiben bei Pflanzen, die keine Sekretbehälter enthalten, z. B. Styrax Benzoin, und bei den anderen abhängig sein von der Zahl der vorhandenen und der durch den Schnitt getroffenen Kanäle, sowie auch von ihrem Durchmesser und ihrer Länge. Viel ergiebiger ist der sekundäre Harzfluß. Für diesen allein muß das Wort Harzfluß reserviert werden, denn nur hier handelt es sich um einen „Fluß", um ein andauerndes Fließen. Er setzt erst einige Zeit nach der Verletzung ein und ist in seiner Ergiebigkeit im allgemeinen abhängig von der Größe der Wunde. Infolge des Wundreizes entsteht ein pathologisches Neuholz und in diesem bilden sich schizolysigene Harzkanäle, oft in sehr großer Zahl in einer oder mehreren konzentrischen Reihen. Diese meist in einer Zone von pathologischem Tracheidalparenchym gebildeten Kanäle entstehen auch bei den Pflanzen, die sonst im Holze keine Harzkanäle (Abies Liquidambar), ja sogar bei denen die überhaupt keine Sekretbehälter enthalten (Styrax Benzoin). Wo Harzkanäle vorhanden sind, beteiligen sich dieselben nicht am Harzfluß. Die pathologischen Kanäle bilden ein meist reich verzweigtes anastomosierendes Netz, das in offener Kommunikation steht mit dem Spalte zwischen Ueberwallungswulst und Altholz.

Der Wundreiz äußert seine Wirkung nur ein Stück weit, welches Stück wohl bei den einzelnen Pflanzen verschieden ist. Jedenfalls reicht die Wirkung des Wundreizes einige Zentimeter. Außerhalb der Zone des Wundreizes werden keine pathologischen Kanäle und schließlich auch kein Tracheidalparenchym gebildet. Das Neuholz zeigt normale Beschaffenheit. Der Wundreiz äußert seine Wirkung stärker oberhalb der Wunde wie unterhalb und an den Seiten. Oberhalb der Wunde ist die Bildung von pathologischem, Harzkanäle führendem Neuholz viel weiter hinauf zu verfolgen, wie z. B. nach unten. Oft zeigt die der Wunde abgekehrte Seite des Stammquerschnittes gar keine Kanäle mehr. Die Rinde beteiligt sich nur selten, und nur bei einigen Pflanzen in vorgerückteren Stadien des Harzflusses, an der pathologischen Harzproduktion. Für gewöhnlich deckt das pathologische Neuholz den ganzen Bedarf.

Da der Harzfluß Folge eines Wundreizes ist, so wird er vermehrt werden können, wenn die Verwundungen wiederholt werden, also ein neuer Reiz geschaffen wird. Eine solche Wiederholung an der gleichen

Stelle wird zudem die etwa verstopften Kanalmündungen von neuem öffnen. Deshalb darf das in dem Departement des Landes geübte Harzungsverfahren der Seestrandskiefer und das in Amerika übliche an Pinus palustris, bei denen die Wunde nach oben hin vergrößert, also über Jahre hinaus offen gehalten wird, als besonders rationell bezeichnet werden. Trifft man irgendwo an normalem Holz Reihen von Harzkanälen, an Stellen wo sonst normalerweise keine Kanäle liegen, so kann man mit Sicherheit darauf schließen, daß in der Nähe dieser Stelle eine Wunde liegt oder lag.

Daß der ausfließende Harzbalsam physiologisch betrachtet als „Wundbalsam" bezeichnet werden muß, unterliegt keinem Zweifel. Er stellt eine Form des Wundverschlusses dar. Ebenso ist der Vergleich des Wundbalsams mit dem Eiter zutreffend, wie denn überhaupt auch die Art der Wundheilung bei Tieren und Pflanzen manches Uebereinstimmende zeigt.

Zum Schlusse noch einige Worte über die Stammpflanzen einiger der behandelten Harzprodukte. Wir begegnen hier drei Paaren.

1. Die Stammpflanze der Siambenzoe, angeblich Styrax Benzoin Dr. oder eine verwandte Art;
   die Stammpflanze der Sumatrabenzoe, sicher St. Benzoin Dr.
2. Die Stammpflanze des Perubalsams, Toluifera Pereirae (Klotzsch) Baillon;
   die Stammpflanze des Tolubalsams; T. Balsamum L.
3. Die Stammpflanze des orientalischen Styrax, Liquidambar orientalis Miller;
   die Stammpflanze des amerikanischen Sweet gum., L. styraciflua L.

Durchmustert man die Literatur, so findet man, daß die Unterscheidung der beiden zu einem Paare gehörigen Pflanzen auf ziemlich schwachen Füßen steht[1]), und daß einige Autoren sie zusammenziehen.

[1]) So bemerkt Schumann in Berg-Schmidt's Atlas der offizinellen Pflanzen: „Nach einem äußeren Merkmale ist der orientalische Storaxbaum von dem amerikanischen (Liquidambar styraciflua) zuweilen nur sehr schwer zu unterscheiden", und über den Peru- und Tolubalsambaum: „Wenn es auch keine Schwierigkeiten macht, den Peru- und Tolubalsambaum zu unterscheiden nach den typischen Exemplaren . . . . so wird es in gewissen Fällen keineswegs leicht sein ein Urteil über getrocknete Exemplare abzugeben. Baillon hat deswegen auch beide Arten vereinigt, indem er Toluifera Pereirae als Varietät des Tolubalsambaumes betrachtet". „Die Verschiedenheit der Balsame spricht doch auch sehr stark für die Wahrung der spezifischen

Als Hauptgrund für die Trennung der Arten wird stets die Verschiedenheit der Harzprodukte angegeben. Ich habe bekanntlich in letzter Zeit Untersuchungen über diese Harzprodukte angestellt und gefunden, daß diese Verschiedenheit eine geringe ist. Am größten ist sie bei der Siam- und Sumatra-Benzoe[1]), von denen die erstere nur Benzoesäure, die zweite neben Benzoesäure auch Zimmtsäure produziert, auch die Tannole weichen von einander ab, und einige der aromatischen Ester der Sumatrabenzoe fehlen der Siambenzoe oder sind in geringerer Menge darin enthalten. Viel größer ist schon die Uebereinstimmung zwischen dem orientalischen Styrax und dem Sweet gum.[2]), die nur im Resinol etwas differieren, und zwischen Tolu- und Perubalsam[3]) besteht überhaupt, was die Bestandteile betrifft mit einziger Ausnahme des Tannols, gar kein Unterschied, nur die relativen Mengenverhältnisse differieren. Aber selbst wenn die Harzprodukte viel stärker differierten, scheint mir darin noch kein Grund zu liegen die Pflanzen deshalb botanisch zu trennen.

Ich glaube man hat einer im Pflanzenreiche vielleicht weit verbreiteten Erscheinung bisher nicht die genügende Aufmerksamkeit gewidmet; ich meine den Begriff der physiologischen Varietät. Daß Cannabis indica im botanischen Sinne nicht spezifisch verschieden ist von Cannabis sativa ist eine ausgemachte Sache, und doch liefern sie beide chemisch verschiedene Produkte. Sollte nun nicht das Gleiche auch bei den oben erwähnten Pflanzen der Fall sein?

Ich stelle die Frage zur Diskussion ob nicht der Baum der Siambenzoe nur eine physiologische Varietät des Baumes ist, der die Sumatrabenzoe liefert, der Perubalsambaum nur eine physiologische

---

Differenz. Sollte sich indes herausstellen, daß das Produkt seine andere Natur nur der Verschiedenheit in der Gewinnung verdankt, so würde der Gedanke an eine Verbindung beider Arten mehr Gewicht erhalten.“ Die Stammpflanze der Siambenzoe ist nach Erkundigungen, die ich in Siam einzog (bei dem Direktor des siamesischen Museums in Bangkok, Dr. Haase), Styrax Benzoin Dryander. Die Sumatrabenzoe wird, wie ich in Indien feststellte, sicher von Styrax Benzoin gesammelt. Die aus der Siambenzoe ausgelesenen Pflanzenreste stimmten mit den korrespondierenden von Styrax Benzoin überein.

[1]) Tschirch und Lüdy, Studien über die Sumatrabenzoe, Arch. d. Pharm. 1893, S. 43, und Studien über die Siambenzoe, ebenda S. 461.

[2]) Tschirch und van Itallie, Ueber den orientalischen Styrax, Arch. d. Pharm. 1901, S. 506 und über den amerikanischen Styrax, ebenda S. 532.

[3]) Tschirch und Trog, Studien über den Perubalsam und seine Entstehung, Arch. d. Pharm. 1894, S. 70. Tschirch und Oberländer, Ueber den Tolubalsam, Arch. d. Pharm. 1894, S. 559.

Varietät des Tolubalsambaumes, und Liquidambar styraciflua nur eine solche von L. orientalis.

Gewisse Differenzen in den Harzprodukten mögen übrigens auch auf die verschiedene Art der Gewinnung zurückzuführen sein, denn es ist natürlich nicht gleichgültig ob ein Baum stark oder schwach verwundet, ob er nur durch Einschnitte verletzt (Tolubalsambaum), oder geklopft und geschwelt wird (Perubalsambaum). Ob chemische Unterschiede zwischen den nach verschiedener Methode von der gleichen Art gewonnenen Harzprodukten wirklich bestehen, werde ich durch Versuche zu ermitteln suchen.

Ueber die Jodsäure als jodoxydimetrisches Reagens.

Von E. Rupp.

(Eingegangen den 22. II. 1905.)

Die Jodsäure ist nach den Untersuchungen von Ditte[1]) ein energisches Oxydationsmittel, welches im Sinne der Gleichung

$$2\,HJO_3 = 2\,J + H_2O + O_5$$

unter Abspaltung von freiem Jod fast seinen gesamten Sauerstoffinhalt zu verausgaben vermag.

Es sollte darum dieses Präparat, welches titrimetrisch außerordentlich scharf bestimmbar ist,

$$HJO_3 + 5\,HJ = 6\,J + 3\,H_2O,$$
$$2\,J + 2\,Na_2S_2O_3 = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6,$$

als jodoxydimetrisches Agens höchst brauchbar erscheinen, umsomehr als die oxydative Wirkung durch die Anwendbarkeit erhöhter Temperaturen einer erheblichen Steigerung fähig sein mußte, während die indirekte Oxydimetrie mit Jod nur äußerst eng begrenzte Temperatursteigerungen zuläßt.

Die Jodsäure wurde in diesem Sinne erstmals von Schwicker[2]) verwendet, der die Erfahrung machte, daß selbige „fast nur zur Bestimmung der schwefligen Säure zu gebrauchen ist".

Dieses Resultat ist ein sehr überraschendes. Ich versuchte daher in Gemeinschaft mit Herrn Hartmann die Gründe zu ermitteln, welche die Verwertbarkeit dieses Oxydationsmittels für die Titrimetrie so außerordentlich beschränken. Da die oxydimetrischen Bestimmungen

[1]) Liebig's Ann. 156, 336.
[2]) Chem.-Ztg. 15, 845.

in der Weise erfolgen sollten, daß das durch das Untersuchungsmaterial aus einem Ueberschusse von Jodsäure freigemachte Jod verjagt und der Ueberschuß von Jodsäure gemessen wurde, so wurde zunächst festgestellt, daß Jodsäure sich bei Siedehitze quantitativ erhält:

1. in schwefelsaurer Lösung,
2. in Schwefelsäure und freies Jod enthaltender Lösung, und daß
3. Jodat in neutraler Lösung bei Gegenwart von Jodid titerbeständig bleibt.

1 ccm Kaliumjodatlösung vom Titer 10,55 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat erforderte mit Wasser verdünnt:

	nach einer Erhitzungsdauer von	unter Zusatz von	$^n/_{10}$ Thiosulfat
Auf dem Wasserbade	15 Minuten	5 ccm verdünnter H_2SO_4	10,53 ccm
	30 „	5 „ „ „	10,55 „
	60 „	5 „ „ „	10,54 „
	30 „	1 g KJ	10,55 „
	20 „	1 g Jod[1]) + H_2SO_4	10,58 „
	40 „	1 „ „ + „	10,55 „
Auf freier Flamme	30 „	1 „ „ + „	10,59 „

Die erforderlichen Vorbedingungen für die Durchführbarkeit von Resttitrationen waren somit gegeben.

Es wurden nunmehr Titrationsversuche mit arseniger Säure und Rhodanwasserstoffsäure ausgeführt. Diese lassen erkennen, daß die Anwendungsmöglichkeit der Jodsäure für oxydimetrische Zwecke dadurch so außerordentlich beschränkt wird, daß die aus dem zu analysierenden Objekte hervorgehenden Oxydations- bezw. Zerfallprodukte indifferent sein müssen gegen freies Jod, gegen Jodwasserstoff und Jodkalium.

Arsenige Säure.

Zu nachstehenden Versuchsreihen diente eine Kaliumjodatlösung vom Jodwerte 10,55 pro 1 ccm und eine Arsenigsäurelösung mit einem Gehalte von 0,028028 g As_2O_3 in 1 ccm. Die As_2O_3-Lösung wurde in die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Jodatlösung gegossen und nach der momentan erfolgten Umsetzung das Reaktionsgemisch auf ein bestimmtes Volum verdünnt. Aliquote Teile hiervon wurden

[1]) Das Jod war behufs Befreiung von HJ zuvor solange mit verdünnter H_2SO_4 gewaschen worden bis Jodstärke keine Bläuung mehr hervorbrachte.

zur Verjagung von ausgeschiedenem bezw. in die Lösung gegangenem freien Jod auf dem Wasserbade erhitzt und hierauf der Jodsäureüberschuß bestimmt. Aus diesem berechnet sich der Thiosulfatverbrauch für As_2O_3 wie folgt:

$$As_2O_3 + 2\,O = As_2O_5,$$
$$2\,HJO_3 = H_2O + J_2 + 5\,O,$$
$$HJO_3 + (HJ)^5 = J_6 + 3\,H_2O,$$

$$5\,As_2O_3 = 4\,HJO_3 = 24\,J$$

990 g As_2O_3 = 24 J
40,83 g „ = 127 g J
0,004083 g „ = 1 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat.

Angewandt wurden 5 ccm As_2O_3, 10 ccm KJO_3, auf das Volum von 100 ccm gebracht und hiervon 10 ccm titriert, welche an $^n/_{10}$ Thiosulfat 7,2—7,4 ccm erforderten. Theoretisch sollten gebraucht werden 7,12 ccm, da 0,14014 g As_2O_3 = 34,3 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat entsprechen. Es wurden also zu hohe Jodsäurewerte wiedergefunden, die nur darauf zurückgeführt werden können, daß während der zur Verflüchtigung freien Jods dienenden Erhitzung wiederum in umgekehrtem Prozesse aus Arsensäure + Jod hervorging Jodsäure + Arsenige Säure.

Beweisend hierfür ist folgende Versuchsreihe bei der die Reaktionsgemische aus 5 ccm KJO_3, 5 ccm $As_2O_3 + H_2SO_4 + H_2O$ samt allem ausgeschiedenen Jod verschieden langer und hoher Erhitzung ausgesetzt wurden. Der berechnete $^n/_{10}$ Thiosulfatverbrauch für überschüssige Jodsäure beläuft sich hierbei auf 20,55 ccm. Gebraucht wurden:

23,2 ccm nach ¼ stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade
26 „ „ ½ „ „ „ „ „ „
26 „ „ 5 Minuten langem Erhitzen auf freiem Feuer
27 „ „ 10 „ „ „ „ „ „
28 „ „ 30 „ „ „ „ „ „
31,2 „ „ 1 stündigem Erhitzen auf freiem Feuer

unter jeweiliger Ergänzung des verdampften Wassers. Um jegliche den rückläufigen Prozeß außerordentlich begünstigende Erhitzung zu umgehen, wurde nunmehr versucht, durch Titration des freigemachten Jods nach erfolgter Abstumpfung der Schwefelsäure mit Natriumbikarbonat und durch Titration des freien Jods + überschüssiger Jodsäure nach erfolgtem KJ-Zusatz die As_2O_3-Menge zu bestimmen.

I. $2\,HJO_3 = 2\,J + H_2O + O_5$
$5\,As_2O_3 = 4\,HJO_3$

990 g As_2O_3 = 4 J
247,5 „ „ = 127 g J
0,02475 g „ = 1 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat.

II. $5\,As_2O_3 = 4\,HJO_3 = 24\,J + 4\,J$
990 g $As_2O_3 = 28\,J$
35,35 g „ = 127 g J
0,003535 g „ = 1 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat.

Genügend konstante Werte konnten auch hierbei nicht erzielt werden, so daß endlich noch die Ausschüttelung freien Jods mit Chloroform probiert wurde. Wohl wurden auf diesem Wege bei reichlich bemessenen Mengen von wassergesättigtem Chloroform und einer wiederholten Ausschüttelung befriedigende Befunde erzielt, allein die Hartnäckigkeit mit der die letzten Spuren von Jod festgehalten werden, lassen auch diesen Umweg nicht als zuverlässig und einfach erscheinen. Es beanspruchten 10 ccm des wie in der ersten Versuchsreihe zusammengestellten Reaktionsgemisches an $^n/_{10}$ Thiosulfat

7,25 ccm nach Ausschüttelung mit mäßig viel Chloroform
7,18—7,20 „ „ „ „ sehr viel Chloroform
7,10—7,15 „ „ dreimaliger Ausschüttelung mit Chloroform
Theoretischer Thiosulfatverbrauch 7,12 ccm.

Rhodanwasserstoff.

Ein weniger vom Chemiker als vom Physiologen geübter Nachweis von Rhodanwasserstoff beruht auf der Ausscheidung von Jod aus Jodsäure bezw. schwefelsaurer Jodatlösung.

Nach der Gleichung

$$5\,HCNS + 6\,HJO_3 + 2\,H_2O = 5\,H_2SO_4 + 5\,HCN + 6\,J$$

entsprechen

$5\,KCNS = 6\,HJO_3$
$HJO_3 + 5\,HJ = 6\,J$

5 KCNS = 36 J
485 g „ = 36 J
13,47 g „ = 127 g J
0,001347 g „ = 1 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat.

Es wurden 4 ccm einer Rhodankaliumlösung, welche 0,02337 g KCNS in 1 ccm enthielt und 10 ccm Jodatlösung (= 105,5 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat) gemischt, sodann verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt, worauf momentane Jodabscheidung erfolgt. Das Volum wurde nun auf 100 ccm ergänzt und in 10 ccm hiervon nach der Verjagung freien Jods auf dem Wasserbade in bekannter Weise der Jodatüberschuß bestimmt. Dabei wurden an $^n/_{10}$ Thiosulfat beansprucht:

Nach 5 Minuten langem Erhitzen 3,45—3,60 ccm
„ 10 „ „ „ 3,35—3,40 „
„ 30 „ „ „ 2,80—3,20 „
„ 60 „ „ „ 2,70—2,90 „

Theoretischer Verbrauch = 3,61 ccm.

Diese Inkonstanz deutet wiederum auf Nebenreaktionen hin, hier jedoch im umgekehrten Sinne der bei As_2O_3 gemachten Beobachtungen. Es wurde HJO_3 in ansteigender Menge verbraucht. Diese Komplikation wird hervorgerufen durch nachträgliche Bildung von Jodcyan. Während zunächst das Reaktionsgemisch bei reichlicher Jodabscheidung einen reinen Blausäuregeruch entwickelt, geht beim Stehenlassen und beim Erwärmen mehr und mehr Jod in Lösung. Hierbei tritt der eigentümlich scharfe Geruch des Jodcyans auf. Dieser erhält sich mit großer Hartnäckigkeit auch dann noch, wenn die erhitzte Lösung schon längst absolut farblos, also jodfrei geworden. Der Vorgang ist folgender:

$$HCN + 2\,J = JCN + HJ.$$

Dieser sekundär erzeugte Jodwasserstoff wirkt naturgemäß zerstörend auf Jodsäure ein und daher die beobachteten Unterwerte. Die Versuche, freies Jod möglichst rasch und ehe die JCN-Bildung einsetzt, mit Chloroform auszuschütteln, mußten als unsicher verworfen werden.

Wenn die vorerwähnten Versuche mit negativem Erfolge verliefen, aus Gründen sekundärer Reaktionen, dann mußte eine Ausschaltung dieser Faktoren positive Resultate ergeben, so z. B. die Titration der Ameisensäure, welche völlig indifferente Oxydationsprodukte ergibt

$$HCOOH + O = CO_2 + H_2O.$$

In der Tat war dem auch so. Da Ameisensäure durch Jod in bikarbonatalkalischer Lösung nicht oxydierbar ist, so erläutert dieser Fall gleichzeitig die Ueberlegenheit der Jodsäure gegenüber dem Jod in Bezug auf deren oxydative Wirkung.

Nach der Umsetzungsformel

$$\begin{array}{ll} 2\,HJO_3 + 5\,HCOOH & = 2\,J + 6\,H_2O + 5\,CO_2 \\ HJO_3 + 5\,HJ & = 6\,J \\ 2\,HJO_3 & = 5\,HCOOH \\ 2\,HJO_3 & = 12\,J \\ \hline 5\,HCOOH & = 12\,J \end{array}$$

sind

$$\begin{array}{ll} 230 \text{ g HCOOH} & = 12\,J \\ 19{,}17 \text{ „ „} & = 127 \text{ g J} \\ 0{,}001917 \text{ g „} & = 1 \text{ ccm } {}^{n}/_{10}\,J. \end{array}$$

In ein verdünntes Gemisch von 10 ccm Jodatlösung (Jodwert 105,6) und 5 ccm verdünnter H_2SO_4 wurden 2 ccm N.-Ameisensäure gegeben. Zunächst trat keine Reaktion ein, wohl aber, als das Ganze in wohlverschlossenem Stöpselglase ca. 30 Minuten auf dem Wasserbade unter zeitweiliger Lüftung des Stöpsels erhitzt wurde.

20 ccm der erkalteten Flüssigkeit wurden abgehoben, gelöstes freies Jod durch ca. 10 Minuten lange Erhitzung in einer Schale

verjagt und der Jodatüberschuß in bekannter Weise gemessen. Hierzu wurden an $^n/_{10}$ Thiosulfat benötigt 11,5—11,54 ccm, im Mittel 11,52 ccm = 57,6 pro toto = 48,0 ccm pro Ameisensäure = 0,092016 g HCOOH = 100,1% der angewandten Menge.

Vergleichsweise führten wir die Bestimmung der Ameisensäure in ganz analoger Weise auch mit Bromsäure durch.

Ueber die Verwendung der Bromsäure als Oxydationsagens in der Maßanalyse liegen Untersuchungen vor von Feit[1]), Feit und Kubierschky[2]) und von Schwicker[3]). Denselben ist zu entnehmen, daß die Bromsäure bezw. die schwefelsaure Lösung ihrer Salze ein ausgezeichnetes Oxydationsvermögen besitzt und zur quantitativen Bestimmung zahlreicher Stoffe mit Vorteil herangezogen werden kann. Es wurden damit nach dem Ueberschußbestimmungsverfahren analysiert Sulfide, Nitrite, Sulfite, Ferrosalze und Oxalsäure.

Für die Ameisensäure ergaben sich die geeigneten Versuchsbedingungen aus folgendem:

1 ccm einer ca. 10%igen Ameisensäurelösung wurde im offenen Erlenmeyer-Kolben mit 10 ccm einer ca. 2,5%igen Kaliumbromatlösung genau ermittelten Bromatwertes versetzt, mit ca. 5 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuert und auf das Wasserbad verbracht. Mit beginnender Erwärmung tritt Umsetzung ein. Es wird dann mit der Erhitzung solange fortgefahren bis die Flüssigkeit völlig entfärbt und kein Bromgeruch mehr wahrnehmbar ist, was nach ca. einer Stunde sicher der Fall ist. Erhitzung in offener Schale würde rascher zum Ziele führen, ist aber zu vermeiden um Verdampfungsverluste von Ameisensäure zu vermeiden. Nach dem Erkalten wird der Bromatüberschuß ebenso zurückgemessen wie ursprünglich der Bromattiter ermittelt wurde, d. h. man verdünnt mit Wasser auf ca. 75—100 ccm, setzt einige Kubikzentimeter verdünnte Schwefelsäure und 1—2 g Jodkalium hinzu, worauf unter Zusatz von Stärkelösung das ausgeschiedene Jod mit $^n/_{10}$ Thiosulfat gemessen wird.

Die Berechnung entspricht den Gleichungen:

$$2\,HBrO_3 + 5\,H\cdot COOH = 2\,Br + 6\,H_2O + 5\,CO_2$$
$$HBrO_3 + 6\,HJ = 6\,J + HBr + 3\,H_2O$$
$$2\,HBrO_3 = 12\,J$$
$$2\,HBrO_3 = 5\,H\cdot COOH$$
$$\text{folglich } 5\,H\cdot COOH = 12\,J$$
$$0{,}001917\text{ g } H\cdot COOH = 1\text{ ccm } ^n/_{10}\text{ Thiosulfat.}$$

[1]) Chem.-Ztg. 15, 351.
[2]) Chem. Zentralbl. 1891, I., 759.
[3]) Chem.-Ztg. 15, 845.

Die Titrationsergebnisse mit 10 ccm Bromatlösung = 91 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat waren:

Erhitzungsdauer	$^n/_{10}$ Thiosulfat zurücktitriert	$^n/_{10}$ Thiosulfat-Verbrauch	Gefunden H·COOH
½ Stunde	29,55 ccm	61,45 ccm	0,1178 g
½ „	29,54 „	61,46 „	0,11782 „
¾ „	29,52 „	61,48 „	0,11786 „
¾ „	29,52 „	61,48 „	0,11786 „
1 „	29,50 „	61,50 „	0,1179 „
1 „	29,50 „	61,50 „	0,1179 „
1½ „	29,50 „	61,50 „	0,1179 „

Die acidimetrische Kontrollanalyse ergab einen Normalalkaliverbrauch von 25,63 ccm für 10 ccm Säure = 0,11795 g HCOOH in einem Kubikzentimeter Lösung.

Ein Vergleich beider Bestimmungen spricht in jeder Beziehung zu Gunsten der Bromsäure. Da das abgespaltene Brom nicht wieder oxydierbar und leicht flüchtig ist, so fallen die Beschränkungen, welche für die Anwendung von Jodsäure gültig sind, hier vollständig weg, und wird man daher die Jodsäure als jodometrisches Oxydationsagens überhaupt vollkommen ausschalten.

Noch rascher als Bromsäure führt in einer Reihe von Fällen Alkalihypobromit zum Ziele. Ameisensäure wird hierdurch, wie bereits berichtet, schon in der Kälte innerhalb 30 Minuten vollkommen oxydiert.

Ueber die titrimetrische Bestimmung von Ammonsalzen mit Alkalihypobromit.

Von E. Rupp und E. Rößler.

(Eingegangen den 28. II. 1905.)

Es ist seit langer Zeit bekannt, daß Hypohalogenite auf Ammoniak unter Entwickelung von Stickstoff einwirken

$$2\,NH_3 + 3\,NaOBr = 3\,NaBr + 2\,N + 2\,H_2O.$$

Die Frage nach dem quantitativen Verlaufe dieser Reaktion hat eine außerordentlich umfangreiche Literatur gezeitigt, welche die gasvolumetrische Bestimmung von Ammonverbindungen durch Messen des entwickelten Stickstoffvolums im Azotometer zum Gegenstande hat.

Ein Versuch die Bestimmung auf titrimetrischem Wege durchzuführen, ist von Krocker und Dietrich[1]) mit Anwendung einer bromhaltigen Lösung von unterchlorigsaurem Natrium unternommen worden, ergab jedoch nach den Untersuchungen von Mohr[2]) keine zuverlässigen Resultate.

Nachstehend wird gezeigt werden, daß diese Bestimmungen wohl durchführbar sind bei Anwendung geeignet zusammengesetzter Hypobromitlösungen, deren Gehalt an freiem Alkali soweit als tunlich beschränkt ist.

Wir verfuhren in der Weise, daß das Untersuchungsmaterial mit einem bekannten Volum der Hypobromitlösung in Reaktion versetzt und alsdann in der angesäuerten und mit Jodkalium versetzten Lösung das überschüssige Hypobromit mit Thiosulfat zurückgemessen wird. Der Vorgang entspricht also den Formelbildern

$$2\,NH_3 + 3\,NaOBr = N_2 + 3\,H_2O + 3\,NaBr$$
$$NaOBr + 2\,HJ = 2\,J + NaBr + H_2O$$
$$2\,J + Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ.$$

Versuche mit Natriumhypochlorit sind neuerdings von J. Effront wieder aufgenommen worden, über die eine „Erste Mitteilung: Zur quantitativen Bestimmung von Ammoniak und Amiden" in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft vom November v. J.[3]) enthalten ist. Unsere Untersuchungen, die im Frühjahr l. J. als Dissertation[4]) vorgelegen haben, umfassen ebenfalls derartige Versuche, die jedoch aufgegeben wurden, da wir unter den von uns eingehaltenen Bedingungen die Angaben von J. Thiele[5]) bestätigt fanden, daß Hypochloritlösungen Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur und kurzer Reaktionsfrist nur unvollständig und unter Entstehung von Nebenprodukten oxydieren.

Bestimmung von Ammoniumsulfat.

20,0014 g eines reinen und gut krystallisierten Präparates wurden zu 1000 ccm in Wasser gelöst. In $^n/_{10}$ Jod ausgedrückt, berechnet sich der Hypobromitverbrauch für 5 ccm Lösung = 0,100007 g $(NH_4)_2SO_4$ wie folgt:

$$\begin{array}{r} 3\,NaOBr = (NH_4)_2SO_4 \\ NaOBr = 2\,J \\ \hline (NH_4)_2SO_4 = 6\,J \end{array}$$

$$\frac{132{,}22}{60000} = 0{,}0022037 \text{ g } (NH_4)_2SO_4 = 1 \text{ ccm } {}^n/_{10}\,J;$$

$$0{,}100007 \text{ g } (NH_4)_2SO_4 = 45{,}41 \text{ ccm } {}^n/_{10}\,J.$$

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 3, 65.
[2]) Lehrbuch der Titriermethoden VII, 406.
[3]) XXXVII, 4290.
[4]) Jodometrische Bestimmungen von Ammoniak, Ammonsalzen und anderen stickstoffhaltigen Körpern mit Hilfe von Alkalihypobromit.
[5]) Annal. d. Chem. 273, 160.

Wir bedienten uns zunächst einer stark alkalischen Bromlauge, wie sie von Wagner zur gasvolumetrischen Bestimmung des Harnstoffs angewandt wurde und 100 g NaOH + 75 g Brom in 1250 ccm Lösung enthält. Der $^n/_{10}$ Jod- bezw. Thiosulfattiter wird dadurch ermittelt, daß man 5 ccm Lösung mit etwa 75 ccm Wasser verdünnt, ca. 20 ccm verdünnte Salzsäure und sofort hinterher etwa 2 g Jodkalium zusetzt. Das ausgeschiedene Jod wird nach etwa 2 Minuten mit $^n/_{10}$ Thiosulfat titriert. Genau ebenso vollzieht sich die Rücktitration überschüssigen Hypobromits in den Versuchsproben.

Zu 10 ccm Hypobromitlösung wurden unter Umschwenken 5 ccm Ammoniumsulfatlösung fließen gelassen. Später wurde Salzsäure und Jodkalium hinzugefügt.

Reaktionsdauer	$^n/_{10}$ Thiosulfatverbrauch[1])	$^n/_{10}$ Jodverbrauch	
5 Minuten	23,57 ccm	46,41 ccm	Theor. J-Verbr. 45,41 ccm, Titer von 10 ccm NaOBr = 60,98 ccm
5 „	24,10 „	45,88 „	
5 „	24,39 „	45,59 „	
5 „	24,69 „	45,29 „	
5 „	24,46 „	45,52 „	

Die mit Anwendung von Stärkelösung als Indikator austitrierten Proben bläuten ziemlich rasch wieder nach. Da die Reaktionsgemische sich erwärmten und Joddämpfe entwickelten, wurde die Hypobromitlösung vor der Umsetzung mit verschiedenen Quantitäten ausgekochten Wassers versetzt, und im übrigen wie oben verfahren.

Reaktionsdauer		$^n/_{10}$ Thiosulfatverbrauch	$^n/_{10}$ Jodverbrauch	
5 Minuten	Mit 25 ccm H_2O	24,70 ccm	45,28 ccm	Theor. Verbr. 45,41 ccm
5 „	„ 25 „ „	24,75 „	45,23 „	
5 „	„ 50 „ „	25,10 „	45,12 „	
5 „	„ 50 „ „	25,57 „	45,65 „	
5 „	„ 50 „ „	24,84 „	45,14 „	
5 „	„ 50 „ „	24,79 „	45,19 „	
5 „	„ 100 „ „	25,28 „	44,70 „	
5 „	„ 100 „ „	25,40 „	44,58 „	

Nachbläuung erfolgte auch hier, bei den ersten, angenähert richtigen Werten etwa nach 5 Minuten, bei den letzten, wo die Reaktion offenbar noch nicht zu Ende gekommen war, sofort.

Analoge Versuche mit 50 ccm Wasser, aus dem, ebenso wie aus dem benutzten Erlenmeyerkolben, die Luft durch Kohlensäure verdrängt war, ergaben einen $^n/_{10}$ Jodverbrauch von 46,49 und 46,48 ccm. Hierbei bläute die Flüssigkeit erst nach 5—10 Minuten nach, jedoch

[1]) Mit „Thiosulfatverbrauch“ soll stets die zurücktitrierte Hypobromitmenge bezeichnet werden, während „Jodverbrauch“ zur Umsetzung verbrauchtes Hypobromit bedeutet.

die Resultate fielen wesentlich zu hoch aus. Kohlensäure ist also durchaus zu vermeiden, indem selbige aus der Bromlauge unterbromige Säure bezw. Brom in Freiheit setzt.

In einer weiteren Versuchsreihe stellte ich fest, welchen Einfluß es hatte, wenn man die Bromlauge zu einer stark alkalischen Ammonsalzlösung fließen ließ.

5 ccm Ammoniumsulfat + 10 ccm Normalnatronlauge + 50 ccm Wasser + 10 ccm Bromlauge + Salzsäure + Jodkalium.

Reaktionsdauer	$^n/_{10}$ Thiosulfatverbrauch	$^n/_{10}$ Jodverbrauch	
5 Minuten	24,14 ccm	45,10 ccm	Theor. Verbr. 45,41 ccm
5 „	24,25 „	44,99 „	
5 „	24,46 „	44,78 „	
5 „	—	45,09 „	
5 „	—	44,72 „	

Sämtliche Proben bläuten fast momentan wieder nach. Außerdem liegen sämtliche Resultate zu niedrig. Es ließ sich also schließen, daß überschüssiges Alkali möglichst zu meiden ist.

Wir stellten daher eine neue Hypobromitlösung her, die weniger freies Alkali enthielt. Zu diesem Zweck wurden 30 g Natriumhydroxyd in 800 ccm Wasser gelöst und nach dem Abkühlen unter Umschütteln langsam 50 g Brom hinzugefügt.

10 ccm dieser Natriumhypobromitlösung + 50 ccm Wasser wurden unter Umschwenken mit 5 ccm Ammoniumsulfat versetzt und dann Salzsäure und Jodkalium hinzugefügt.

Reaktionsdauer	$^n/_{10}$ Thiosulfatverbrauch	$^n/_{10}$ Jodverbrauch	
Sofort titriert	26,67 ccm	44,93 ccm	Theor. Wert 45,41 ccm
„ „	26,31 „	45,29 „	
„ „	26,90 „	44,70 „	
2 Minuten	26,52 „	45,44 „	
2 „	26,90 „	45,06 „	
2 „	26,29 „	45,31 „	
5 „	26,01 „	45,41 „	
5 „	26,00 „	45,42 „	

Es trat nur bei den ersten drei Proben allmählich Bläuung ein. Die Proben mit einer Reaktionsdauer von 5 Minuten ergaben exakte Werte, so daß hiermit die richtigen Arbeitsbedingungen getroffen waren.

Wesentlich ist: Die Ammonsalzlösung zum Hypobromit zu geben und zwar unter Umschwenken. Ferner darf bei der Rücktitration des überschüssigen Hypobromits der Jodkaliumzusatz nicht vor erfolgter Ansäuerung stattfinden.

Ließen wir 10 ccm der Bromlauge zu 5 ccm Ammoniumsulfatlösung + 50 ccm Wasser fließen und setzten dann Salzsäure und Jodkalium hinzu, so resultierten folgende Ergebnisse:

$^n/_{10}$ Thiosulfatverbrauch	$^n/_{10}$ Jodverbrauch
26,39 ccm	45,31 ccm
26,00 „	45,60 „
25,68 „	45,92 „

Setzte man zuerst Jodkalium und dann Salzsäure hinzu, so betrug der Jodverbrauch 44,3—45 ccm. Ließ man die Ammonsalzlösung ohne umzuschütteln auf eine Stelle in die Hypobromitlösung fließen, so wurden immer wesentlich niedrigere Zahlen erzielt, im Mittel 43,29 ccm. Bromlauge zur Ammonsalzlösung gefügt, ohne zu schwenken, ergab sogar nur 34,24 ccm Verbrauch.

Es kann nicht zweifelhaft sein, daß diese Verhältnisse auch bei der Bestimmung auf gasometrischem Wege eine Rolle spielen, wo in Hinsicht auf die Genauigkeit der Methode noch mancher Punkt der Klärung bedarf.

Nachdem die Untauglichkeit stark alkalischer Laugen erkannt war, wurden weiterhin Bromlaugen verwendet, deren Darstellung aus Natriumkarbonat und Baryumhydroxyd erfolgt war. Wir lösten 50 g Na_2CO_3 + 10 aq. in 750 ccm Wasser, setzten unter Umschütteln 25 g Brom zu und fügten dann noch Soda hinzu, bis die Flüssigkeit hellgelb geworden war. (5 ccm = 17,65 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat.) 10 ccm dieser Hypobromitlösung wurden mit 2 ccm Ammonsulfatlösung in Reaktion versetzt. Es betrug nach 5 Minuten der $^n/_{10}$ Jodverbrauch 0,13 ccm. Aehnlich waren die Resultate einiger weiterer Versuche. Diese Hypobromitlösung war also unwirksam.

Eine andere Hypobromitlösung wurde dadurch hergestellt, daß wir 30 g Baryumhydroxyd in 600 ccm Wasser lösten und unter Umschütteln mit 15 g Brom versetzten. (10 ccm = 30,53 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat.) Zu 10 ccm dieser Lösung wurden 2 ccm Ammonsalzlösung gefügt. $^n/_{10}$ Jodverbrauch nach 5 Minuten = 1,23 ccm. Auch diese Bromlauge war also ganz unbrauchbar.

Von den mit filtrierter Chlorkalklösung (5 ccm = 66,6 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat) angestellten Versuchen seien folgende aufgeführt.

5 ccm Ammoniumsulfat wurden mit verschiedenen Mengen Wasser versetzt und dann 5 ccm Chlorkalklösung zufließen gelassen. Darauf wurde Jodkalium und Salzsäure hinzugefügt.

Reaktionsdauer	$^n/_{10}$ Jodverbrauch
2 Minuten 20 ccm H_2O	48,23 ccm
2 „ 50 „ „	45,57 „
2 „ 100 „ „	48,15 „

Es machte sich ein starker, dem Chlorstickstoff ähnlicher Geruch bemerkbar.

5 ccm Ammoniumsulfat wurden allmählich mit 5 ccm Chlorkalklösung versetzt und dann erst mit 50 ccm Wasser verdünnt. Nach 2 Minuten wurde Jodkalium und Salzsäure hinzugefügt und dann austitriert.

$^n/_{10}$ Jodverbrauch 51,34 ccm. Starker Chlorgeruch.

5 ccm Ammoniumsulfat + 50 ccm Wasser wurden mit 5 ccm Normalnatronlauge versetzt und dann 5 ccm Chlorkalklösung zufließen gelassen.

$^n/_{10}$ Jodverbrauch 30,05 und 37,59 ccm.

Nach Zusatz von Jodkalium trat schmutzig grüne Färbung ein, die nach Zusatz von Salzsäure in Rotbraun umschlug. Es entwickelten sich violette Dämpfe und nach erfolgter Titration trat sehr bald wieder Bläuung auf.

Zu 5 ccm der Chlorkalklösung, die mit 50 ccm Wasser verdünnt war, wurden unter Umschütteln 5 ccm Ammoniumsulfat fließen gelassen. Nach 5 Minuten wurde Jodkalium und Salzsäure hinzugesetzt. Chlorähnlicher Geruch.

$^n/_{10}$ Jodverbrauch = 47,54 ccm.

Als der Chlorkalklösung noch 5 ccm Normalnatronlauge zugesetzt wurden, war nach 5 Minuten ein Jodverbrauch von 42,94 ccm zu verzeichnen. Es trat bald wieder Bläuung ein. Resultat = 94,56 % der Theorie.

Bei einem weiteren Versuche wurde statt der Natronlauge ca. ½ g Soda hinzugesetzt. Es betrug dann nach 5 Minuten der $^n/_{10}$ Jodverbrauch 49,62 ccm. Die Flüssigkeit bläute nicht nach.

In dem vorletzten Versuche haben wir, wie Effront später empfahl, alkalische Chlorkalklösung angewandt, das Resultat befriedigte uns jedoch sehr wenig. Effront erhält bei seinen Versuchsbedingungen Plusdifferenzen, welche auf Hundertteile umgerechnet höher liegen als eine exakte Analysenmethode geben sollte, z. B. verbrauchtes Hypochloritchlor pro 1 g NH_3 = 6,55, berechnet 6,258. Differenz 4,65 %.

Bestimmung von Ammoniumnitrat.

Zur Herstellung einer Ammoniumnitratlösung wurden 10,0232 g eines reinen Präparates in 2500 ccm Wasser aufgelöst.

$$\begin{aligned} 2\,NH_4NO_3 &= 3\,NaOBr \\ NaOBr &= 2\,J \\ \hline 2\,NH_4NO_3 &= 6\,J \end{aligned}$$

$$\frac{NH_4NO_3}{30000} = \frac{80.12}{30000} = 0{,}00267 \text{ g } NH_4NO_3 = 1 \text{ ccm } ^n/_{10}\,J$$

10 ccm Lösung = 0,040092 g NH_4NO_3 = 15,02 ccm $^n/_{10}$ J.

10 ccm der Ammonsalzlösung wurden zu 5 ccm Bromlauge + 50 ccm Wasser unter Umschütteln hinzugesetzt. Nach 5 Minuten wurde nach Zugabe von Salzsäure und Jodkalium austitriert.

$^n/_{10}$ Thiosulfatverbrauch	$^n/_{10}$ Jodverbrauch
21,56 ccm	15,02 ccm
21,65 „	14,93 „
21,62 „	14,96 „

Bei einem mittleren Wert von 14,97 ccm ist der Jodverbrauch 99,67% des theoretischen.

Daß selbst eine beträchtlich längere Reaktionsdauer die Resultate nur unwesentlich verändert, zeigt folgende Versuchsreihe.

Reaktionsdauer	$^n/_{10}$ Thiosulfatverbrauch	$^n/_{10}$ Jodverbrauch	
3 Minuten	21,64 ccm	14,94 ccm	
5 „	21,56 „	15,02 „	Theor. Wert 15,02 ccm
5 „	21,38 „	15,20 „	
5 „	21,43 „	15,15 „	
10 „	21,53 „	15,05 „	
10 „	21,41 „	15,17 „	
10 „	21,51 „	15,07 „	
90 „	21,31 „	15,27 „	
90 „	21,41 „	15,17 „	

Es wurden dann unter denselben Bedingungen 10 ccm Natriumhypobromit und 20 ccm Ammoniumnitratlösung angewandt.

$^n/_{10}$ Thiosulfatverbrauch	$^n/_{10}$ Jodverbrauch
42,92 ccm	30,24 ccm
42,96 „	30,20 „
43,08 „	30,08 „
42,98 „	30,18 „

Der Mittelwert von 30,18 ccm entspricht 100,47% des theoretischen.

Die Arbeitsbedingungen entsprechen also vollkommen den bei Ammonsulfat ermittelten.

Dasselbe gilt für die

Bestimmung von Ammoniumkarbonat.

Zur Herstellung der Lösung wurden 20,0221 g käufliches Ammoniumkarbonat ($NH_4HCO_3 + NH_2COONH_4$) zu 1 l gelöst. Um den Ammoniakwert der Lösung festzustellen, wurde eine acidimetrische Bestimmung ausgeführt, wobei 50 ccm = 12,64—12,71 ccm N.-Säure erforderten.

Da $2NH_3 = 3NaOBr = 6J$ und $1NH_3 = 3J$, so beläuft sich der $^n/_{10}$ Jodwert von 5 ccm obiger Lösung auf 37,92—38,18, im Mittel 38,35 ccm.

Zu den angestellten Versuchen dienten 10 ccm Bromlauge + 50 ccm Wasser + 5 ccm Ammoniumkarbonat + Salzsäure + Jodkalium.

Reaktionsdauer	$^n/_{10}$ Thiosulfatverbrauch	$^n/_{10}$ Jodverbrauch
5 Minuten	35,13 ccm	37,89 ccm
5 „	35,06 „	37,96 „
5 „	35,01 „	38,01 „
5 „	35,00 „	38,02 „
5 „	34,97 „	38,05 „
5 „	34,97 „	38,03 „
5 „	35,06 „	37,96 „

Bläuung der austitrierten Proben trat binnen 5 Minuten nicht ein.

Bestimmung von Ammoniumchlorid.

Von den zahlreichen Versuchen, an denen durchweg die bei Ammonsulfat ermittelten Tatsachen sich wiederholten, mag nur eine Versuchsreihe angeführt werden, aus der sich die Arbeitsbedingungen ergeben.

Als Versuchsflüssigkeit diente eine 2,5%ige Salmiaklösung.

Die Berechnungen entsprechen den Ansätzen:

$$3\,NaOBr + 2\,NH_4Cl = N_2 + 3\,H_2O + 2\,HCl + 3\,NaBr$$

$$3\,NaOBr = 2\,NH_4Cl$$

$$NaOBr = 2\,J$$

$$2\,NH_4Cl = 6\,J$$

$$\frac{NH_4Cl}{3} = J$$

$$\frac{NH_4Cl}{30000} = 0{,}001784 \text{ g } NH_4Cl = 1 \text{ ccm } ^n/_{10}\,J$$

5 ccm Salmiaklösung = 7 ccm $^n/_{10}$ J.

5 ccm Bromlauge der stets gebrauchten Zusammensetzung wurden mit etwa 30—50 ccm Wasser verdünnt und unter Umschwenken 5 ccm der Salmiaklösung zugegeben. Nach 5—10 Minuten wurde mit weiteren ca. 50 ccm Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und Jodkalium zugefügt. Bei der Rücktitration ergab sich, daß 7—7,02 ccm $^n/_{10}$ J durch Chlorammon verbraucht worden waren.

Berechnet:	Gefunden:
7 ccm = 100%	7—7,02 ccm = 100—100,28%.

Bläuung tritt erst nach Ablauf mehrerer Minuten auf. Bei Anwendung alkalischer Bromlauge (15 g NaOH auf 15 g Br) trat sofortige Wiederbläuung auf, und der Verbrauch betrug nur 6,75 ccm $^n/_{10}$ J.

Bestimmung von freiem Ammoniak.

Zu den angestellten Versuchen diente eine ca. ¼%ige wässerige Ammoniaklösung, deren Gehalt acidimetrisch zu 0,2246% NH_3 ermittelt worden war.

Zu 5 ccm Bromlauge wurden unter Umschwenken 5 ccm der Lösung gegeben. Nach 5 Minuten wurden dann Salzsäure und Jodkalium hinzugefügt.

$^n/_{10}$ Jodverbrauch 19,78 und 19,66 ccm.

Beim Zufließen der Lösung entwickelten sich Nebel von Bromammonium. Es trat bald Bläuung als Zeichen eines unnormalen Reaktionsverlaufes ein.

Zu 5 ccm Bromlauge wurden unter Umschütteln 5 ccm Lösung gegeben, die mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt war, bis jene nicht mehr alkalisch reagierte.

Reaktionsdauer	$^n/_{10}$ Thiosulfatverbrauch	$^n/_{10}$ Jodverbrauch
5 Minuten	15,37 ccm	19,70 ccm
5 „	15,37 „	19,70 „

Die Flüssigkeit bläute innerhalb ½ Stunde nicht nach.

$$3\,NaOBr = 2\,NH_3 = 6\,J$$
$$1\,NH_3 = 3\,J$$
$$1 \text{ ccm } ^n/_{10}\,J = 0{,}0005667 \text{ g } NH_3$$
$$19{,}7 \text{ ccm } ^n/_{10}\,J = 0{,}11164 \text{ g } NH_3 = 0{,}2233\,\%.$$

Eine Verlängerung der Reaktionsdauer hatte keinen Einfluß auf die Resultate:

5 ccm Bromlauge wurden mit 5 ccm der Lösung, die mit 6 Tropfen Schwefelsäure neutralisiert waren, unter Umschütteln versetzt.

Reaktionsdauer	$^n/_{10}$ Thiosulfatverbrauch	$^n/_{10}$ Jodverbrauch	
10 Minuten	15,21 ccm	19,73 ccm	Theor.
10 „	15,25 „	19,69 „	Wert
10 „	15,25 „	19,69 „	19,81 ccm

Wie ersichtlich, werden die Resultate konstant, sobald für eine Neutralisation des Ammoniaks Sorge getragen wird.

Dieselben Versuche wie oben, Neutralisation des Ammoniaks durch verdünnte Schwefelsäure mit Beihilfe von 1 Tropfen Methylorangelösung 0,2 : 100 bewerkstelligt:

Reaktionsdauer	$^n/_{10}$ Thiosulfatverbrauch	$^n/_{10}$ Jodverbrauch	
10 Minuten	15,22 ccm	19,72 ccm	19,72
10 „	15,23 „	19,71 „	= 99,55 %
10 „	15,20 „	19,74 „	d. Theorie

Da ein erheblicher Ueberschuß an freier Säure unerwünschte Bromentwickelung veranlaßt, so wurden Versuche mit einer Reihe schwach saurer Neutralisatoren angestellt, welche auch in etwas größerer Menge zugesetzt nur wenig Brom in Freiheit setzen sollten. Aufgeführt sei eine Versuchsreihe mit Borsäure.

H_3BO_3	$^n/_{10}$ Thiosulfatverbrauch	$^n/_{10}$ Jodverbrauch	
0,1 g	15,19 ccm	19,88 ccm	
0,1 „	15,30 „	19,77 „	
0,1 „	15,40 „	19,67 „	Theoret.
0,2 „	15,27 „	19,80 „	Wert
0,2 „	15,26 „	19,81 „	19,81 ccm
0,5 „	15,18 „	19,89 „	
0,5 „	15,27 „	19,80 „	

Bläuung trat nicht ein. Bei den ersten Proben entstanden noch Nebel, die letzten enthielten freies Brom.

Wie die Resultate fast proportional dem Gehalte der Bromlauge an freiem Alkali herabgehen, zeigen folgende Versuchsreihen. Die erste war mit einer Lösung angestellt worden, die auf 20 g NaOH 18 g Brom enthielt.

Reaktionsdauer	$^n/_{10}$ Thiosulfatverbrauch	$^n/_{10}$ Jodverbrauch	
10 Minuten	14,88 ccm	19,23 ccm	
10 „	15,02 „	19,09 „	im Mittel
10 „	14,92 „	19,19 „	96,8%
30 „	14,97 „	19,14 „	der Theorie
30 „	14,77 „	19,34 „	

Bei sämtlicheu Proben trat sofort Bläuung ein. Nun stellten wir dieselben Versuche mit einer Bromlauge an, bei der der Ueberschuß an freiem Alkali zwischen dem der gewöhnlich angewandten und der eben gebrauchten stark alkalischen lag. Die Hypobromitlösung war hergestellt aus 20 g Natriumhydroxyd, 500 ccm Wasser und 24 g Brom.

Reaktionsdauer	$^n/_{10}$ Thiosulfatverbrauch	$^n/_{10}$ Jodverbrauch	
10 Minuten	7,92 ccm	19,49 ccm	
10 „	7,82 „	19,59 „	im Mittel
10 „	7,81 „	19,60 „	98,57%
1 Stunde	7,87 „	19,54 „	d. Theorie
1 „	7,87 „	19,54 „	
1 „	7,90 „	19,51 „	

Es trat bei sämtlichen Proben schnell Bläuung ein.

Die wesentlichen Punkte nochmals zusammenfassend, ist bei der Bestimmung von Ammonsalzen mit Hypobromit derart zu verfahren, daß man ein geeignetes Volum der Ammonsalzlösung in einem Stöpselglase unter Umschwenken in ein bekanntes Volum der mit Wasser auf etwa 50—75 ccm verdünnten Bromlauge genau ermittelten Jodwertes einfließen läßt. Nach 5—10 Minuten wird nochmals mit etwa 50 ccm Wasser verdünnt, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und sofort Jodkalium zugefügt. Nach ca. 2 Minuten wird das ausgeschiedene Jod titriert.

Die Menge der angewandten Bromlauge ist so zu bemessen, daß etwa die Hälfte bis ein Drittel hiervon im Ueberschuß verbleibt.

Die Bromlauge wird bereitet durch Auflösen von 10 g Natriumhydroxyd in 500 ccm Wasser und Zusatz von 17 g Brom. Die Titerbeständigkeit der Lösung ist eine ziemlich gute, da eine Veränderung der Lauge der Hauptsache nach in einer Autoxydation des Hypobromits zu Bromat besteht, was auf das Titrationsergebnis in saurer Lösung ohne Einfluß ist.

Freies Ammoniak erhöht die Alkalinität der Bromlauge und ist daher direkt nicht ganz genau bestimmbar. Wo solches vorliegt, verfährt man zweckmäßigerweise derart, daß dessen stark verdünnte Lösung, wie oben, unter Umschwenken langsam zur Bromlauge gefügt wird. Alsdann setzt man solange tropfenweise verdünnte Salzsäure zu, bis eben Gelbfärbung der Lösung durch eine Spur überschüssiger Säure auftritt. Nach 5 Minuten wird wie üblich zurücktitriert.

Als Kriterium aller vollständig verlaufenen Oxydationen kann der Umstand dienen, daß die mit Stärkezusatz austitrierten Proben vor Ablauf einiger Minuten nicht wiederbläuen dürfen.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

67. Ueber die Guttapercha von Deutsch-Neu-Guinea.

Von A. Tschirch und O. Müller.

(Eingegangen den 7. III. 1905.)

Vorbemerkung.

Seit einiger Zeit kommt aus Deutsch-Neu-Guinea eine Guttapercha in den Handel. Ein Muster derselben verdanke ich dem Kolonialwirtschaftlichen Komitee in Berlin. Dasselbe liegt den nachfolgenden Untersuchungen zu Grunde.

Da sich die Zahl der aus der Guttapercha isolierten Substanzen jetzt häuft, mußte ich eine neue Terminologie einführen. Ich werde auch ferner an den Bezeichnungen Gutta, Alban, Fluavil, Albanan festhalten, dieselben aber nur als Gruppenbezeichnungen benutzen. (Albane sind nur in siedendem Alkohol löslich, Fluavile schon in kaltem, Albanane weder in siedendem noch in kaltem Alkohol.) Die

einzelnen Körper der gleichen Gruppe sollen dann als α, β, γ etc. unterschieden werden. Der Körper mit höchstem Schmelzpunkt wird z. B. als α-Alban, der mit nächst niedrigerem mit β-Alban u. s. f. bezeichnet werden. Da es sich herausgestellt hat, daß in der Guineaguttapercha andere Albane enthalten sind als in der Sumatraguttapercha, werde ich, wie bei meinen übrigen Sekretstudien, die einzelnen Körper durch ein Präfix unterscheiden, das die Herkunft bezeichnet, also z. B. von einem Guin-alban (Guinalban) sprechen, wenn dasselbe aus Guineaguttapercha, von einem Sum-alban (Sumalban), wenn es aus Sumatraguttapercha gewonnen wurde. Diese Terminologie ist klar und übersichtlich. Wenn man von einem α-Guinalban liest, so liegt schon im Namen, daß der Körper des Rohalbans der Neu-Guineaguttapercha gemeint ist, der den höchste Schmelzpunkt besitzt.

Bei allen Trennungsversuchen hat mir die sorgfältige mikroskopische Untersuchung der Produkte die besten Dienste erwiesen. Die Körper wurden erst analysiert, wenn sie ein ganz reines mikroskopisches Bild gaben.

Bei den Untersuchungen habe ich mir bereits die interessante Entdeckung van Romburghs[1]), daß einige Albane Zimmtsäureester sind, zu Nutze gemacht. Ich habe gefunden, daß auch die Fluavile Ester der Zimmtsäure mit neuen Harzalkoholen darstellen.

Dies machte eine weitere Reform der Terminologie notwendig. Da diese neuen Harzalkohole den Charakter von Resinolen tragen, mögen sie auch als solche bezeichnet werden. Ich werde sie nach den Albanen, aus denen sie erhalten wurden, unterscheiden. Also z. B. von einem α-Guinalbaresinol sprechen, wenn das Harzalkohol gemeint ist, den man bei der Hydrolyse des α-Guinalbans erhält u. s. f.

Die Bezeichnungen Krystallalban, Sphaeritalban, Isosphaeritalban fallen in Zukunft fort. Sie waren nur vorläufig gewählt worden.

Die von mir in meiner letzten Mitteilung über das Alban der Guttapercha entwickelten Hypothesen über die mögliche Konstitution der Albane haben sich nicht bestätigt[2]). Tschirch.

Die von *Palaquium Supfianum* stammende Guttapercha aus Neu-Guinea besaß die Form eines Backsteins. Aeußerlich war sie graubräunlich gefärbt, erschien innen fast weiß und zeigte blättriges Gefüge. Sie ließ sich leicht in schalenförmige Stücke zerlegen, die ihrerseits leicht in Späne geschnitten werden konnten.

Das Gesamtgewicht der Guttapercha betrug 625 g, wovon 500 g zu den Untersuchungen verwendet wurden.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 13.

[2]) Arch. d Pharm. (1903) Bd. 241, S. 481.

Löslichkeitsverhältnisse.

Für die Bestimmung der Löslichkeit der Guttapercha wurden den äußeren wie inneren Partien des Materials Proben entnommen und diese möglichst fein zerteilt. Bestimmt wurde der Grad der Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur, sowie bei Siedetemperatur des Lösungsmittels, indem je ein Gramm Guttapercha einerseits bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln, andererseits am Rückflußkühler, mit den betreffenden Lösungsmitteln bis zur völligen Erschöpfung behandelt wurden.

Lösungsmittel	bei 17° C.	Bei Siedetemperatur
Aceton	15%	40%
Aether	40 „	96 „
Alkohol	12 „	42 „
Alkohol-Chloroform	34 „	50 „
Benzol	97 „	97 „
Chloroform	97 „	97 „
Petroläther	40 „	97 „
Schwefelkohlenstoff	97 „	97 „
Toluol	97 „	97 „
Wasser	1 „	2 „

300 g, späterhin nochmals 200 g in Späne zerschnittene Guttapercha wurden zunächst mit destilliertem Wasser ausgekocht. Das Kochen wurde unter steter Erneuerung des Wassers solange fortgesetzt, bis an färbenden Bestandteilen nichts mehr abgegeben wurde. Die erhaltenen wässrigen Auszüge wurden eingeengt und bildeten nach dem Filtrieren eine tief dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit. Auf dem Filter hinterblieb nur ein geringer Rückstand an Sand und Rindenteilchen. Das wässerige Fitrat reagierte neutral und besaß den charakteristischen Geruch nach Guttapercha. Beim Versetzen des Filtrates mit Alkohol schied sich ein flockiger, rotbrauner Niederschlag aus. Die Menge der Abscheidung war jedoch zu gering, um weitere Reaktionen damit anstellen zu können. Das nur noch schwach gelb gefärbte Filtrat erwies sich als optisch inaktiv.

Die mit Wasser ausgekochte Guttapercha wurde getrocknet und hierauf zur Isolierung der Harzanteile mit 96%igem Alkohol am Rückflußkühler gekocht. Letzteres wurde mit erneuten Mengen starken Alkohols bis zur völligen Erschöpfung des Materials durchgeführt. Je weiter die Extraktion der Guttapercha vorgeschritten war, umsomehr sinterte diese zusammen; es wurde daher vor jeder

erneuten Extraktion die noch weiche Masse aus dem Kolben herausgenommen, in Felle gepreßt und zerschnitten.

Jede Extraktion währte ca. 4 Stunden. Nach fünfzigmaliger Wiederholung der Operation mit je 750 ccm Alkohol war das Material völlig erschöpft. Die Alkoholauszüge wurden heiß filtriert, gesondert gehalten und nicht mit einander vereinigt. Die ersten sechs Auszüge waren gelb gefärbt und enthielten das leicht lösliche Fluavil. Die späteren Auszüge waren vollständig farblos und enthielten nichts mehr von diesem Körper. Beim Erkalten der heiß filtrierten alkoholischen Lösungen schied sich das Alban als weiße krystallinische Masse ab. Schmierige und gelbe Abscheidungen, wie Tschirch sie bei der Untersuchung einer Handelsguttapercha aus den alkoholischen Extraktionsflüssigkeiten erhielt, wurden nicht beobachtet. Die Ausscheidungen waren vielmehr fast rein weiß und bildeten nach dem Sammeln und Trocknen ein weißes krystallinisches Pulver.

Nach 48 stündigem Stehen der einzelnen alkoholischen Lösungen an einem möglichst kühlen Orte hatten sich die Hauptmengen des Albans ausgeschieden. Die auskrystallisierten Produkte wurden darauf auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol nachgewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. Die Abscheidungen der ersten 12 Auszüge wurden gesondert aufbewahrt und später getrennt umkrystallisiert, die der letzten Extraktionen, der geringen Ausbeute wegen, vereinigt.

Die Mengen des Albans nahmen natürlich mit jeder weiteren Extraktion ab; so lieferten die ersten Auszüge 18 g, 17 g, 15,5 g — etc., der 12. Auszug ca. 1 g, der 20. Auszug — 0,5 g u. s. f. Die Ausbeute an Rohalban aus 300 g Guttapercha betrug etwa 86 g.

Die gelbgefärbten Filtrate der Albanabscheidungen wurden bis auf ein Drittel eingeengt und mehrere Wochen an einem kühlen Orte aufbewahrt. Während dieser Zeit hatten sich nur noch ganz geringe Mengen Alban ausgeschieden. Letztere wurden abfiltriert und das Filtrat zunächst noch auf die Hälfte seines Volumens eingeengt. Durch Eingießen dieser konzentrierten Lösung in schwach salzsäurehaltiges Wasser wurde das gelöste Fluavil zur Abscheidung gebracht. Die Fällungsflüssigkeit trübte sich zunächst, klärte sich aber nach kurzer Zeit, indem das feinsuspendierte Fluavil sich zu hellgelbgefärbten Flocken zusammenballte und an der Oberfläche der Flüssigkeit sammelte. Die saure Flüssigkeit wurde abgehebert und das gefällte Fluavil mit destilliertem Wasser solange dekantiert, bis sich in dem Waschwasser keine Säure mehr nachweisen ließ. Der Niederschlag wurde alsdann durch Pressen zwischen Fließpapier möglichst von der anhaftenden Flüssigkeit befreit und bei einer 50° C. nicht überschreitenden Temperatur

getrocknet. Nach dem Trocknen ließ sich das Fluavil leicht zu einem gelben Pulver zerreiben. Die Ausbeute an Fluavil betrug aus 300 g Guttapercha 25 g.

Fluavile.

Das erhaltene Fluavil besaß keinen scharfen Schmelzpunkt. Auch nach mehrmaligem Lösen in kaltem, starkem Alkohol und Fällen durch salzsäurehaltiges Wasser blieb der Schmelzpunkt unscharf, bei 77—80° C. Alle Versuche, das Fluavil in krystallisiertem Zustande zu erhalten, verliefen resultatlos.

Tschirch[1]), dem es gelungen war, das Alban in drei Körper zu zerlegen, ist bekanntlich der Ansicht, daß auch das Fluavil noch kein einheitlicher Körper ist, und daß sich eine Spaltung in mehrere Fluavile erzielen lassen müßte. Wir stellten daher Versuche an, durch Behandlung mit kaltem Alkohol verschiedenen Prozentgehaltes eine Zerlegung des Fluavils in mehrere Komponenten zu erzielen. Bei der Ausführung der Versuche, wobei wir Alkohol von 20—30—40% bis zu 96% anwendeten, machten wir die Beobachtung, daß erst Alkohol von 60% eine geringe Lösung von Fluavil verursachte. Mit steigendem Prozentgehalt des Alkohols erfolgte auch eine Mehrauflösung an Fluavil, so daß 80%iger Alkohol etwa 10% Fluavil aufnahm. 85—96%iger Alkohol bedingte bereits eine fast völlige Auflösung, die durch 96%igen Alkohol ohne einen Rückstand zu hinterlassen, erfolgt.

Gemäß diesen Beobachtungen digerierten wir daher 15 g Fluavil mit 50 ccm 80%igen Alkohol zunächst bei gewöhnlicher Temperatur. Nach 48stündiger Einwirkung wurde der schwach gelbgefärbte Alkohol von dem braunen, schmierigen Rückstande abfiltriert und der ungelöste Anteil mit einer neuen Menge Alkohol von 80% behandelt. Nach sechsmaliger Wiederholung dieser Operation wurde nichts mehr von dem Alkohol aufgenommen. Es wurde darauf die Behandlung mit gleichprozentigem Alkohol unter Erwärmen fortgesetzt. Hierbei ging die ganze Menge des Fluavils zunächst in Lösung, beim Erkalten aber schied sich die Hauptmenge des Fluavils als zähe, gelbbraune Masse wieder ab. Dieses Verfahren wurde solange fortgeführt unter steter Erneuerung des Alkohols, bis das Lösungsmittel farblos blieb und eine Probe des Filtrates auf einem Uhrglas verdunstet, keinen Rückstand mehr hinterließ. Der ungelöste Fluavilanteil wurde in starkem Alkohol gelöst und aus der filtrierten Lösung durch salzsäurehaltiges Wasser als flockige, gelbe Masse abgeschieden. Nach dem Trocknen bildete er ein gelbes amorphes Pulver. Dieser Körper wurde α-Guinafluavil genannt.

[1]) Arch. d. Pharm. (1903), Bd. 241, S. 482.

Die durch Digerieren mit 80%igem Alkohol erhaltenen Fluavillösungen wurden vereinigt, eingeengt und aus der konzentrierten Lösung ebenfalls durch salzsäurehaltiges Wasser das Fluavil gefällt. Das getrocknete Produkt war ein hellgelbes, amorphes Pulver. Dieser Körper wurde β-Guinafluavil genannt.

α-Guinafluavil.

Der Körper ist ein gelbes, amorphes Pulver und schmilzt bei 83° C. zu einer braunen Flüssigkeit. Nach öfterem Lösen in 96%igen Alkohol und Fällen blieb der Schmelzpunkt derselbe. In starkem Alkohol, Aether, Petroläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist α-Guinafluavil leicht löslich, unlöslich in Alkohol von 80% und Wasser.

Analysiert wurde das über konzentrierter Schwefelsäure gut getrocknete Präparat. Es ergaben sich folgende Resultate:

0,1570 Substanz lieferten 0,4797 CO_2 und 0,1604 HO_2.
0,1492 „ „ 0,4555 „ „ 0,1538 „
0,1502 „ „ 0,4618 „ „ 0,1541 „

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	im Mittel	$C_{22}H_{36}O$:
C	83,33	83,46	83,24	83,34	83,54
H	11,45	11,56	11,50	11,50	11,39.

Zur Entscheidung der Molekulargröße wurden die folgenden Bestimmungen nach der Beckmann'schen Siedepunktsmethode mit Aceton als Lösungsmittel ausgeführt:

Siedepunkt des Acetons = 56° C.; molekulare Siedepunktserhöhung für Aceton = 16,941. Angewendete Menge Aceton = 19,565 g.

Substanz in Gramm	Gesamtsubstanz in Gramm	Gramm Substanz in 100 g Aceton	Konstanter Siedepunkt	Erhöhung pro Pastille in Graden	Erhöhung für Gesamtsubstanz	Gefunden Mol.-Gew.	Im Mittel Gefunden	$[C_{22}H_{36}O]_3$
			1,140					
0,3295	0,3295	1,6842	1,170	0,030	0,030	951,6		
0,2333	0,5628	2,8827	1,191	0,021	0,051	958,0	983	948
0,3238	0,8866	4,5326	1,217	0,026	0,077	996,9		
0,2332	1,1198	6,1233	1,241	0,024	0,101	1027,0		

β-Guinafluavil.

In der Färbung ist dieser Körper etwas heller als α-Guinafluavil. Bei 78° C. schmilzt er zu einer braunen Flüssigkeit. Löslich ist β-Guinafluavil in Alkohol von 80%, sowie in stärkerem Alkohol, in

Aether, Petroläther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser.

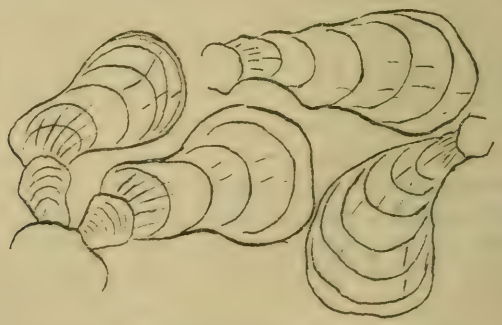
Die über konzentrierter Schwefelsäure getrocknete Substanz gab folgende Analysenresultate:

0,2619 Substanz lieferten 0,7834 CO_2 und 0,2626 H_2O.
0,1999 „ „ 0,5962 „ „ 0,2001 „
0,1243 „ „ 0,3713 „ „ 0,1229 „

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	im Mittel	$C_{15}H_{24}O$:
C	81,57	81,34	81,46	81,46	81,82
H	11,23	11,22	11,08	11,18	10,90.

Durch Kochen einer kleinen Menge gereinigten Guina-Rohfluavils mit alkoholischem Kali (5—8 %) ca. eine Stunde am Rückflußkühler, nachherigem Ansäuern der Reaktionsflüssigkeit mit Schwefelsäure und Eingießen des heißen Gemisches in destilliertes Wasser wurden zwei Spaltlinge erhalten. Der eine von diesen blieb in der heißen wässerigen Lösung gelöst und ließ sich, nachdem der unlösliche Teil heiß abfiltriert war, aus der erkalteten Lösung mit Aether ausziehen. Mit wenig heißem Wasser umkrystallisiert, wurde ein rein weißer, in Nadeln krystallisierender Körper erhalten. Das gereinigte Produkt schmolz scharf bei 132° C., gab mit Kaliumpermanganat oder Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhitzt, deutlich Benzaldehydreaktion, und erwies sich somit als Zimmtsäure.

Der zweite Spaltling, ein gut krystallisierender Harzalkohol, war in Wasser unlöslich, löste sich aber verhältnismäßig leicht in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform etc.



Guinafluaviloresinol. (Erste Krystallisation.)

Aus verdünntem Alkohol krystallisierte dieser Körper nicht, schied sich vielmehr beim langsamen Abdunsten des Lösungsmittels in eigentümlichen Gebilden aus, die aus der gallertartig der Gefäßwandung

aufsitzenden Masse keulenförmig hervortraten. Unter dem Mikroskop ließen sich an diesen Ausstülpungen deutliche Schichtungen beobachten, die von einigen Längslinien durchzogen waren. Die vorstehende Aufnahme der mikroskopischen Beobachtung soll die Form und Struktur dieser eigentümlichen Gebilde, die sich in ihrem Aufbau ganz wie eine organisierte Substanz verhielten und mit wachsenden Stärkekörnern vergleichbar sind, veranschaulichen.

Nach Behandlung des Körpers mit Tierkohle und nochmaligem Umkrystallisieren traten die gleichen Erscheinungen auf. Erst nach wiederholten Umkrystallisationen ließen sich bei genauer mikroskopischer Beobachtung in der Grundmasse Nadelbüschel erkennen. Da bei weiterer Verwendung dieses Lösungsmittels kein befriedigendes Resultat erzielt wurde, wurde das Lösungsmittel gewechselt und zu den weiteren Operationen Aceton benutzt. Aus diesem krystallisierte das Produkt in kleinen feinen Nadeln aus. Nach wiederholten Krystallisationen wurde ein reines Präparat erhalten, das bereits bei 162° C. stark sinterte und bei 172° C. schmolz.

Die Analysen dieser Substanz lieferten folgende Zahlen:

0,1090 Substanz lieferten 0,3222 CO_2 und 0,1132 H_2O.

Gefunden:	Im Mittel:	Berechnet für $C_{28}H_{48}O_2$:
C 80,60	80,60	80,77
H 11,65	11,65	11,54.

In gleicher Weise wurden dann die oben beschriebenen Fluavile mit alkoholischem Kali behandelt und dabei gleichfalls aus jedem Produkt zwei Spaltlinge erhalten. Die Säure erwies sich in jedem Falle als Zimmtsäure. Die Alkohole, das α-Guinafluaviloresinol und das β-Guinafluaviloresinol krystallisierten aus Aceton in feinen Nadeln. Nach wiederholten Krystallisationen zeigten diese Körper folgende Schmelzpunkte:

α-Guinafluaviloresinol = Schmp. 136° C., sintert zuvor bei 116° C.
β-Guinafluaviloresinol = Schmp. 143° C., „ „ „ 138° C.

Die Analyse des α-Guinafluaviloresinols ergab folgende Zahlen:

0,0820 Substanz lieferten 0,2421 CO_2 und 0,0910 H_2O.
0,0997 „ „ 0,2937 „ „ 0,1092 „

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	im Mittel	$C_{28}H_{48}O_2$:
C	80,52	80,34	80,43	80,77
H	12,44	12,27	12,36	11,54.

Vergleicht man die erhaltenen Resultate mit den in der Literatur für Fluavil gemachten Angaben früherer Forscher, so zeigt sich wenig Uebereinstimmung.

Fluavil	Schmp.	C	H	O	Formel
α-Guinafluavil	83°	83,34	11,50	5,15	$C_{22}H_{36}O$
β-Guinafluavil	72°	81,44	11,18	7,36	$C_{15}H_{24}O$
Sumafluavil: Payen	100—110°	—	—	—	—
Oudemanns	42°	83,44	11,29	5,27	$C_{20}H_{32}O$
Oesterle	82—85°	77,73	10,12	12,15	$(C_{10}H_{16}O)_x$
Obach	—	80,79	11,00	8,21	$C_{40}H_{66}O_3$

Es wird also wohl auch hier die Provenienz des Ausgangsmaterials eine Rolle spielen. Es ist ja von vornherein wahrscheinlich, daß die Guttapercha Neu-Guineas von Palaqu. Supfianum nicht die gleichen Körper enthält, wie die Guttapercha von Sumatra, die anderen Palaquium- und Payenaarten entstammt. Sehr wahrscheinlich haben den früheren Forschern aber auch unreine Substanzen vorgelegen.

Guinalbane.

Die Schmelzpunkte der einzelnen Rohalbanabscheidungen schwankten stark und blieben selbst nach mehrmaligen Umkrystallisationen unscharf.

Wie die mikroskopische Prüfung zeigte, bildeten die einzelnen Albanabscheidungen kein einheitliches Produkt. Neben Sphaeriten waren deutlich Krystallblättchen zu beobachten, desgleichen geringe Spuren von Nadeln. Besonders reich an Sphaeriten waren die Abscheidungen der ersten Auszüge, während die späteren vorwiegend Krystallblättchen aufwiesen. In allen Präparaten ließen sich ferner noch kleine farblose Kugeln beobachten, die jedoch bei den späteren Trennungsversuchen nicht rein erhalten werden konnten.

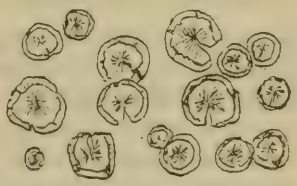
Rohguinalban.

Die Trennung der einzelnen Körper des Albangemisches erfolgte durch fraktioniertes Umkrystallisieren, indem die gesondert gehaltenen Mengen der Rohalbanabscheidungen mit 96%igem Alkohol bei 40 bis 50° C. auf dem Wasserbade digeriert wurden. Nach 1—2 Stunden wurde das Ungelöste abfiltriert und das warme klare Filtrat der

langsamen Abkühlung überlassen. Nach 24 Stunden war das ungelöste Alban fast quantitativ auskrystallisiert. Die einzelnen Fraktionen wurden getrennt gesammelt und mikroskopisch geprüft. Die ungelöst zurückbleibenden Anteile einer jeden Fraktion wurden ebenfalls mikroskopisch geprüft und alsdann in obiger Weise von neuem behandelt. Später wurden dann diejenigen Präparate, die annähernd gleiches Bild zeigten vereinigt und wiederum der fraktionierten Krystallisation unterworfen.

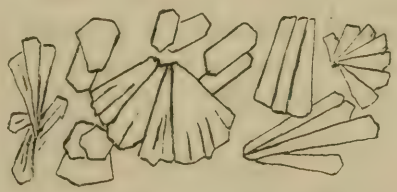
Die Mutterlaugen wurden vereinigt, durch Abziehen des Alkohols eingeengt und die konzentrierte Lösung zur Krystallisation gebracht. Das auskrystallisierte Produkt wurde in der gleichen Weise wie oben behandelt.

Die Krystallisationen der ersten Fraktionen lieferten fast stets ein reines nur aus Sphaeriten bestehendes Produkt, während jedoch in den folgenden Spuren von Krystallblättchen zu erkennen waren. Bei ofter Wiederholung obiger Methode gelang es schließlich, eine größere Menge mikroskopisch reinen Sphaeritalbans zu erhalten.



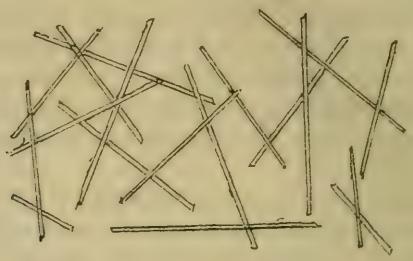
γ-Guinalban. (Sphaeritalban.)

Bei Einhaltung einer Temperatur von 40° C. wurde jedoch eine völlige Auflösung der Rohalbanmengen nicht erreicht, es hinterblieb vielmehr ein bei dieser Temperatur unlöslicher Teil. Bei mikroskopischer Prüfung zeigte sich, daß dieser Rückstand besonders reich an Krystallblättchen und Nadeln war, daneben sich aber auch Spuren von Sphaeriten erkennen ließen. Dieses Gemisch wurde bei 60° C. mit Alkohol digeriert, wobei sich zunächst die beigemengten Sphaerite und Nadeln lösten und die Krystallblättchen schließlich nach mehrmaligem Umkrystallisieren rein erhalten wurden.



β-Guinalban. (Krystallalban.)

Die durch Sphärite verunreinigten Nadeln wurden wiederum bei 40° C. mit Alkohol behandelt und schließlich ebenfalls rein isoliert.



α-Guinalban. (Nadelalban).

Die Ausbeuten an mikroskopisch reinen Materialien waren:

a) Nadelalban = *α*-Guinalban = 0,3 g
b) Krystall-(blättchen)-alban = β-Guinalban = 2,5 „
c) Sphäritalban = γ-Guinalban = 10,0 „

α-Guinalban (Nadelalban).

Das mikroskopisch reine Präparat bestand aus 3—4 mm langen seidenglänzenden farblosen Nadeln. Der Körper schmolz scharf bei 171° C. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt konstant. In heißem Alkohol, Aether, Petroläther, Chloroform, Benzol, Toluol ist *α*-Guinalban löslich, unlöslich in Wasser und wässrigen Alkalien.

Die Analyse der bei 110° C. getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,0716 Substanz lieferten 0,2247 CO_2 und 0,0749 H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{42}H_{70}O$:
C	85,59	85,42
H	11,72	11,85.

β-Guinalban. (Krystall-(blättchen)-alban).

β-Guinalban krystallisierte in kleinen glänzenden Schüppchen. Der Schmelzpunkt lag scharf bei 136° C. und blieb auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren derselbe. In Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Toluol, Benzol und Petroläther, sowie in heißem Alkohol ist β-Guinalban leicht löslich.

Das mikroskopisch reine Präparat wurde bei 100° C. getrocknet und dann analysiert. Es ergaben sich folgende Zahlen:

0,1010 Substanz lieferten 0,3145 CO_2 und 0,0905 H_2O.
0,0981 „ „ 0,3057 „ „ 0,0895 „

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	im Mittel	$C_{22}H_{32}O$:
C	84,83	84,98	84,91	84,62
H	10,03	10,20	10,11	10,25.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali ließ sich β-Guinalban in eine Säure und einen Alkohol (β-Guinalbaresinol) zerlegen. Die Säure wurde durch Schmelzpunkt (132° C.) und Benzaldehydreaktion als Zimmtsäure identifiziert.

Der Harzalkohol, das β-Guinalbaresinol, krystallisierte aus verdünntem Alkohol in kleinen feinen Nadeln. Bei 104° C. sinterte dieser Körper bereits stark zusammen und schmolz dann bei 107° C. Von einer Analysierung der Substanz mußte des geringen Materials wegen abgesehen werden.

γ-Guinalban. (Sphaeritalban).

Das auf obige Weise erhaltene γ-Guinalban wurde noch mehrmals aus heißem, starkem Alkohol umkrystallisiert. Hierbei schied sich der Körper in kleinen weißen Kugeln ab. Unter dem Mikroskop ließen sich nur Sphaerite mit gelblichem Ton erkennen. Die mikroskopisch reine Substanz schmolz bei 111° C.

Die Analyse des bei 80° C. gut getrockneten Präparates ergab folgende Zahlen:

0,0901 Substanz lieferte 0,2786 CO_2 und 0,0847 H_2O.
0,0950 „ „ 0,2941 „ „ 0,0869 „
0,1056 „ „ 0,3274 „ „ 0,0934 „

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	im Mittel	$C_{22}H_{32}O$:
C	84,44	84,43	84,55	84,47	84,62
H	10,33	10,25	10,15	10,24	10,25.

In heißem Alkohol, Aether, Petroläther, Chloroform, Benzol ist γ-Guinalban leicht löslich, unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien.

Zur Entscheidung der Molekulargröße wurden die folgenden Bestimmungen nach der Beckmann'schen Siedepunktsmethode mit Aceton als Lösungsmittel vorgenommen.

Siedepunkt des Acetons = 56° C.; Molekulare Siedepunktserhöhung für Aceton = 16,941. Angewendete Menge Aceton = 19,565.

Substanz in Gramm	Gesamtsubstanz in Gramm	Gramm Substanz in 100 g Aceton	Konstanter Siedepunkt	Erhöhung pro Pastille	Erhöhung für Gesamtsubstanz	Gefundenes Mol.-Gew.	Im Mittel
			1,125				
0,1526	0,1526	0,7800	1,136	0,011	0,011	1192	
0,1620	0,3146	1,6079	1,148	0,012	0,023	1185	1194
0,2420	0,5566	2,8449	1,165	0,017	0,040	1206	

Molekulargewicht für $(C_{22}H_{32}O)_4$ = 1248.

Durch Behandlung mit alkoholischem Kali ließ sich γ-Guinalban in eine Säure und einen Alkohol (γ-Guinalbaresinol) spalten.

Die Säure wurde als Zimmtsäure identifiziert. Der Schmelzpunkt lag bei 132° C. Mit Kaliumpermanganat oder Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhitzt, trat Benzaldehydgeruch auf.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_8O_2$:
C 72,60	72,97
H 5,70	5,41.

Es lag also Zimmtsäure vor.

Das aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln krystallisierende γ-Guinalbaresinol sinterte bei 159° C. bereits stark zusammen und schmolz bei 168° C. Auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt konstant.

Die Analysen der gut (bei 110° C.) getrockneten Substanz ergaben folgende Zahlen:

0,0830 Substanz lieferte 0,2548 CO_2 und 0,0871 H_2O.
0,1012 „ „ 0,3115 „ „ 0,1081 „

	Gefunden: 1.	2.	im Mittel	Berechnet für $C_{26}H_{44}O$:
C	83,72	83,95	83,84	83,42
H	11,76	11,98	11,87	11,77.

Guinalbanan.

Die mit Alkohol völlig erschöpfte Guttapercha wurde in 6 kg kaltem Chloroform gelöst und durch wiederholte Filtrationen geklärt. Von dem klaren, farblosen Filtrate wurde ein Teil des Chloroforms (ca. $^3/_4$) abdestilliert und die klare Lösung darauf in dünnem Strahle in einen bedeutenden Ueberschuß an Alkohol ($^3/_4$ Liter) unter Umrühren eingegossen. Der größte Teil der gelösten Substanz schied sich sofort als rein weiße schwammige Masse ab; es ist dies die Guinagutta.

Die Fällungsflüssigkeit trübte sich nach ganz kurzer Zeit durch sich ausscheidendes Guinalbanan. Dieser fein suspendierte Körper ließ sich nicht sofort durch Filtration trennen. Erst nach einigen Tagen hatte sich das Guinalbanan als weiße flockige Masse abgesetzt und ließ sich so auf einem Filter sammeln. Unter dem Mikroskop ließen sich Haufwerke kleiner Nadeln beobachten. Das gesammelte, mit Alkohol gut gewaschene Guinalbanan wurde in Chloroform gelöst, durch Alkohol gefällt und nach öfterem Wiederholen dieser Operation als rein weißer, guttafreier Körper erhalten. Das erhaltene Produkt wurde alsdann mit Alkohol übergossen, bis zur eintretenden Lösung Chloroform hinzugegeben und diese Lösung zur Krystallisation gebracht. Nach mehr-

maligem Umkrystallisieren wurde ein reines Produkt erhalten, das bei 62° C. schmolz und ein einheitliches Bild besaß. Die Ausbeute an Guinalbanan betrug etwa 2 g.

Dieses Guinalbanan war unlöslich in Alkohol, desgl. in Benzol, leicht löslich dagegen in Chloroform und Aether.

Zum Sauerstoff scheint Albanan große Verwandschaft zu besitzen. Bei längerem Liegen, wobei der Körper mit Luftsauerstoff in Berührung kam, erfuhr das Guinalbanan eine Umwandlung, es färbte sich schwach gelb und wurde zum Teil alkohollöslich. Lichteinwirkung scheint diesen Prozeß zu beschleunigen. Mit diesem Vorgange gleichzeitig erfolgte eine Herabsetzung des Schmelzpunktes und eine Verminderung des Kohlenstoffgehaltes; das mikroskopische Bild hatte sich aber kaum verändert. Nach 4—5 Wochen Aufbewahrung schmolz die Substanz bei 56° C., nach 3 Monaten bei 52° C. Die Abnahme des Kohlenstoffgehaltes ist aus den Analysenzahlen ersichtlich, die durch Analysieren der frisch dargestellten Substanz, des gleichen Produktes nach Aufbewahrung von 5 Wochen und nach 3 Monaten ermittelt wurden.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

a) Frisch dargestelltes Guinalbanan. Schmp. 62° C.

0,0961 Substanz lieferten 0,2986 CO_2 und 0,1057 H_2O.
0,0928 „ „ 0,2850 „ „ 0,0995 „

b) Guinalbanan nach 5 Wochen. Schmp. 55—56° C.

0,0940 Substanz lieferten 0,2546 CO_2 und 0,0909 H_2O.

c) Guinalbanan nach 3 Monaten. Schmp. 52° C.

0,2417 Substanz lieferten 0,6273 CO_2 und 0,1945 H_2O.
0,1482 „ „ 0,3832 „ „ 0,1187 „

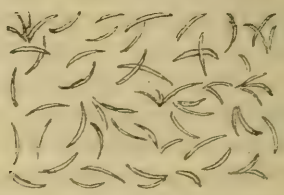
	Gefunden:					Berechnet für
	a)		b)	c)		$C_{48}H_{83}O$:
C	84,75	83,76	73,87	70,78	70,51	84,71
H	12,33	12,03	10,84	9,02	8,98	12,94.

Guinagutta.

Die bei der Darstellung des Guinaalbans erhaltene Gutta wurde wiederum in Chloroform gelöst und mittelst Alkohol gefällt. Diese Operation wurde noch zwanzigmal wiederholt. Obwohl diese Operationen möglichst rasch ausgeführt wurden und jede Berührung der Guinagutta mit der Luft vermieden wurde, gelang es nicht, ein völlig albanantreies Produkt zu erhalten. Da sich in den letzten Fällungsflüssigkeiten jedoch nur Spuren von Albanan nachweisen ließen, wurde von weiteren Fällungen der Gutta abgesehen.

Die Guinagutta stellte eine rein weiße, amorphe Masse dar, die sich leicht in kaltem Chloroform, Schwefelkohlenstoff, sowie in einem

Gemisch von Petroläther und Toluol, desgleichen auch in heißem Aether löste. In Alkohol war sie völlig unlöslich. Aus der Aetherlösung schied sich die Gutta beim Erkalten quantitativ in Form weißer Flocken aus. Unter dem Mikroskop ließen sich kleine gekrümmte Nadeln beobachten. Beim Trocknen verfilzten sich diese Nadeln aber wieder zu einer festen weißen Masse.



Guinagutta.

Guinagutta, die trocken aufbewahrt wurde, aber der Einwirkung von Luft und Licht ausgesetzt war, färbte sich nach einigen Wochen rötlich. Unter Alkohol, sowie unter Aether aufbewahrte Guinagutta behielt jedoch das rein weiße Aussehen.

Für die Analyse wurde die aus heißem Aether beim Erkalten sich ausscheidende und unter Aether aufbewahrte Guinagutta verwendet. Vor jeder Analyse wurde eine kleine Menge rasch abfiltriert, zwischen Fließpapier abgepreßt und das noch ätherhaltige Präparat in einem gewogenen Platinschiffchen 4—5 Stunden lang in einem Kohlensäurestrom getrocknet. Zum Trocknen wurden Temperaturen von 60° C., 80° C. und 90—100° C. angewendet. Bei 60° C. bereits sinterte die Gutta stark zusammen und erschien glasartig durchsichtig; selbst bei 100° C. erfolgte noch keine Schmelzung der Gutta. Nach dem Erkalten erschien die Gutta wieder rein weiß. Das getrocknete Präparat wurde im Kohlensäurestrom erkalten gelassen, alsdann rasch gewogen und analysiert.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

Getrocknet bei	Substanz	Gefunden CO_2	Gefunden H_2O	C	H	Summe
60°	0,1310	0,4272	0,1537	88,94%	13,15%	102,09%
80°	0,1694	0,5507	0,1896	88,66 „	12,55 „	101,21 „
90—100°	0,1724	0,5530	0,1884	87,49 „	12,28 „	99,77 „
90—100°	0,4906	1,5612	0,5436	86,79 „	12,42 „	99,21 „
90—100°	0,1404	0,4436	0,1589	86,17 „	12,68 „	98,95 „
90—100°	0,1725	0,5447	0,1859	86,12 „	12,08 „	98,20 „

Da die im Kohlensäurestrom getrocknete Substanz zu keinen übereinstimmenden Resultaten führte, vielmehr mit jeder weiteren Analyse der Kohlenstoffgehalt abnahm, wurde für die folgenden Analysen im Wasserstoffstrom getrocknet. Für diese wurde gleichfalls das Aetherpräparat benutzt. Die erhaltenen Zahlen zeigten bessere Uebereinstimmung und lassen auf einen Kohlenwasserstoff der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ schließen.

Getrocknet bei	Substanz	Gefunden CO_2	Gefunden H_2O	C	H	Summe
90—100°	0,1541	0,4987	0,1600	88,26%	11,64%	99,80%
90—100°	0,1652	0,5317	0,1755	87,88 „	11,91 „	99,69 „
90—100°	0,1110	0,3590	0,1203	88,21 „	12,15 „	100,36 „

Im Mittel:		Berechnet für $C_{10}H_{16}$:
C	88,08	88,24
H	11,90	11,76.

Durch alkoholisches Kali wurde reine Guinagutta nicht angegriffen.

Es war also geglückt sämtliche Bestandteile der Neu-Guinea-Guttapercha in krystallinischer Form zu isolieren — auch den Kohlenwasserstoff.

Van Romburgh vermutet, daß die bei der Verseifung der Harze der Guttapercha auftretenden Alkohole in naher Beziehung zu den cholesterinartigen Körpern stehen. J. Sack und B. Tollens schließen sich dieser Ansicht an und stützen ihre Vermutung darauf, daß der von van Romburgh dargestellte, bei 210° C. schmelzende Alkohol mit dem von ihnen dargestellten Lupeol identisch ist, welches, wie E. Schulze und Likernik schon früher gezeigt haben, ein cholesterinartiger Körper ist.

Aus diesem Grunde haben wir mit den einzelnen Körpern mehrere Cholesterinreaktionen ausgeführt und die Ergebnisse in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Zum Vergleich werden die Farbenveränderungen des Phytosterins aus Grasblättern, welches Tschirch dargestellt hatte, gleichzeitig mitangeführt.

Phytosterinreaktionen.

0,002—0,003 g Substanz in 10 Tropfen Essigsäureanhydrid lösen und unter guter Kühlung 1—2 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzusetzen. Farbenübergänge hintereinander beobachten.

Substanz	Farbenübergänge nacheinander. Endreaktion nach 24 Stunden.
Phytosterin	vorübergehend rosenrot — blau — blaugrün.
β-Guinalban	vorübergehend rosa — kirschrot — orangebraun.
α-Guinalban	„ rosa — rosenrot — weinrot — bräunlichviolett.
γ-Guinalban	„ rosa — rosenrot — bräunlichrot — braunrot.
α-Guinafluavil	„ gelbrot — rot — rotbraun — braun.
β-Guinafluavil	„ gelbrot — rot — braunrot — braun.
Guinalbanan	„ rötlichgelb — rot — braunrot — braun.
β-Guinalbaresinol . .	vorübergehend rosenrot — kirschrot — violettrot — braun.
γ-Guinalbaresinol . .	„ rosenrot — kirschrot — rötlichbraun — braun.

0,002—0,003 g Substanz in 3 ccm Chloroform lösen und mit 3 ccm konzentrierte Schwefelsäure durchschütteln. Einige Tropfen der Chloroformlösung auf einer Porzellanschale verdunsten lassen. (Tropfenfärbung.)

Substanz	Chloroform	Schwefelsäure	Fluoreszenz	Tropfenfärbung
Phytosterin . . .	kirschrot, später violett	gelb	grüne Fl. der Schwefels.	blauviolett
α-Guinalban . . .	farblos	bräunlichgelb	grüne Fl. der Schwefels.	rötlichviolett
β-Guinalban . .	„	„	„	„
γ-Guinalban . .	„	„	„	„
α-Guinafluavil . .	„	rötlichgelb	„ (schwach)	„
β-Guinafluavil . .	„	„	„	„
Guinalbanan . . .	„	gelbbraun	—	violett
β-Guinalbaresinol .	schwach rosa oder farblos	schwach gelb	grüne Fl. der Schwefels.	rötlichviolett
γ-Guinalbaresinol .	„	„	„	„

Substanz	Einige Milligramme auf dem Uhrglase mit konzentrierter Schwefelsäure benetzen	Dasselbe mit rauchender Salpetersäure
Phytosterin . . .	sofort orangegelb gefärbt	farblos
β-Guinalban . . .	sofort gelb, allmählich gelöst	nach kurzer Zeit rot, nicht gelöst
α-Guinalban	sofort gelb, nicht gelöst	nach einiger Zeit gelb, dann rot; nicht gelöst
γ-Guinalban	Substanz rötlichgelb, allmählich gelöst	nach kurzer Zeit rot, nicht gelöst
Guinalbanan	sofort rotbraun, nicht gelöst	sofort rotbraun, gelöst
α-Guinafluavil	sofort braunorange, allmählich gelöst	Substanz bräunlichgelb gelöst
β-Guinafluavil	wie α-Guinafluavil	wie α-Guinafluavil
β-Guinalbaresinol . .	rötlichgelb, sofort gelöst	rötlich gelb, später rein gelb
γ-Guinalbaresinol . .	wie β-Guinalbaresinol	Substanz rötlichgelb

Einige Milligramme in Chloroform lösen und mit konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig unterschichten. Auftretende Zonenbildungen innerhalb einer Viertelstunde, nach 24 Stunden und nach 2 Tagen beobachten (Tschirch'sche Reaktion).

Substanz	Innerhalb einer Viertelstunde	Nach 24 Stunden	Nach 2 Tagen
Phytosterin	Nach kurzer Zeit schwach gelbrote Zone, die sich in die Schwefelsäure zieht und dieser grüne Fluoreszenz verleiht. Mitte bald rosa.	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: intensiv gelbrote Zone. Mitte: lebhaft violett. Oben: farblos. Fluoresz. in der Schwefelsäure	Unten: farblos. Darüber: gelbrote Zone. Chloroform: rötlichbraun. Fluoreszenz in der gelbroten Zone.
α-Guinalban	Nach einer Viertelstunde schwach gelbrote Zone, die sich in die Schwefelsäure zieht und grüne Fluoreszenz zeigt.	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: gelbrote Zone Mitte: farblos. Oben; farblos od. schwach rosa. Fluoreszenz in der gelbroten Zone.	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: gelbrote Zone. Chloroform: farblos. Fluoreszenz nur in der gelbroten Zone.
β-Guinalban . . .	Wie α-Guinalban.	Wie α-Guinalban.	Wie α-Guinalban.

Substanz	Innerhalb einer Viertelstunde	Nach 24 Stunden	Nach 2 Tagen
γ-Guinalban	Wie *a*-Guinalban.	Wie *a*-Guinalban.	Wie *a*-Guinalban.
a-Guinafluavil . . .	Sofort tief gelbrote Zone an der Berührungsfläche. Zunächst keine Fluoreszenz.	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: tief gelbrote Zone. Mitte: schwach rosa oder farblos Oben: schwach gelb oder farblos. Fluoreszenz in der Chloroformschicht	Unten: farblose Schwefelsäure Darüber: gelbrote Zone. Chloroform: farblos oder gelblich. Schwache Fluoreszenz in der gelbroten Zone und der Chlorotormschicht.
β-Guinafluavil . . .	Wie *a*-Guinfluavil.	Wie *a*-Guinfluavil.	Wie *a*-Guinfluavil.
Guinalbanan	Sofort rotbraune Zone. Keine Fluoreszenz	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: rotbraune Zone. Mitte: rosa oder farblos. Oben: farblos. Keine Fluoreszenz.	Unten: farblos. Darüber: braunrote Zone. Chloroform: schmutziggelb. Keine Fluoreszenz.
β-Guinalbaresinol .	Nach kurzer Zeit gelbrote Zone, die sich in die Schwefelsäure zieht und grüne Fluoreszenz zeigt. Chloroform bald rosa.	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: gelbrote Zone. Mitte: rötlich violett. Oben: schwach rosa. Fluoreszenz in der oberen Schicht.	Unten: farblos. Darüber: gelbrote Zone. Chloroform: schwach rötlich-violett. Meergrüne Fluoreszenz in der gelbroten Zone und der Chloroformschicht.
γ-Guinalbaresinol .	Wie β-Guinalbaresinol.	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: gelbrote Zone. Mitte: gelblich. Oben: rosa. Fluoreszenz in den oberen Schichten.	Wie β-Guinalbaresinol.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

68. Ueber die Albane und das Fluavil der Sumatraguttapercha.

Von A. Tschirch und O. Müller.

Vorbemerkung.

Vor einiger Zeit (1903) habe ich in diesem Archiv über Untersuchungen berichtet, die ich über das Alban der Guttapercha angestellt hatte und mitgeteilt, daß es mir gelungen sei, das Alban in drei Körper zu zerlegen. Die nachfolgenden Untersuchungen sind eine Fortsetzung dieser Studie, die besonders durch die Romburgh'sche Mitteilung über die Abspaltung von Zimmtsäure bei der Verseifung einiger aus Guttapercha von holländisch Guinea und von Palaquium calophyllum kristallinisch erhaltener Körper hervorgerufen wurde.

Es zeigte sich, daß sämtliche Albane und auch eines der Fluavile bei der Hydrolyse Zimmtsäure und charakteristische Resinole liefern.

Ueber die benutzte Terminologie habe ich in dem Aufsatze über die Guttapercha von Deutsch-Neu-Guinea berichtet (No. 67).

Tschirch.

α-Sumalban (Krystallalban).

Das α-Sumalban, Schmp. 228° C., aus dem Rohalban alter pulverig zerfallener Guttapercha gewonnen, lieferte bei der Behandlung mit alkoholischem Kali (10%) zwei Spaltlinge, eine Säure und einen Harzalkohol, das α-Sumalbaresinol.

Die Säure wurde als Zimmtsäure erkannt, wie dies zuvor schon van Romburgh bei der Verseifung einer kleinen Menge dieser selben Substanz, die ich ihm gesandt, festgestellt hatte.

α-Sumalbaresinol ließ sich leicht aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren und wurde daraus in kleinen feinen seidenglänzenden Nadeln erhalten. Besser noch krystallisierte dieser Körper aus Aceton. Der Schmelzpunkt lag scharf bei 207° C. Nach dem Trocknen der Substanz bei 110° C. wurde sie analysiert und folgende Resultate erhalten:

0,1143 Substanz lieferten 0,3552 CO_2 und 0,1155 H_2O.
0,1391 „ „ 0,4309 „ „ 0,1416 „

	Gefunden:			Berechnet für	
	1.	2.	im Mittel	$C_{59}H_{84}O_2$:	$C_{50}H_{80}O_2$:
C	84,28	84,48	84,38	84,35	84,27
H	11,33	11,41	11,37	11,35	11,24.

β-Sumalban (Sphäritalban).

β-Sumalban, Schmp. 152° C., aus alter Guttapercha, lieferte bei der Behandlung mit alkoholischem Kali (10%) gleichfalls eine Säure und einen Alkohol, das β-Sumalbaresinol.

Die Säure schmolz bei 132° C., gab mit Kaliumpermanganat oder Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhitzt deutlich Benzaldehydreaktion und erwies sich somit als Zimmtsäure.

Das sowohl aus verdünntem Alkohol, wie aus Aceton in feinen, seidenglänzenden Nadeln krystallisierende β-Sumalbaresinol schmolz bei 151° C.

Der bei 110° C. gut getrocknete Körper gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1296 Substanz lieferten 0,3999 CO_2 und 0,1295 H_2O.
0,1700 „ „ 0,5251 „ „ 0,1719 „

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	im Mittel	$C_{50}H_{80}O_2$:
C	84,15	84,24	84,20	84,27
H	11,21	11,33	11,27	11,24.

Das Molekulargewicht für das β-Sumalbaresinol wurde nach der Beckmann'schen Siedepunktsmethode mit Aceton als Lösungsmittel bestimmt.

Siedepunkt des Acetons = 56° C. Molekulare Siedepunktserhöhung für Aceton = 16,941. Angewendete Menge Aceton = 19,565.

Substanz in Gramm	Gesamtsubstanz in Gramm	Gramm Substanz in 100 g Aceton	Konstanter Siedepunkt	Erhöhung pro Pastille	Erhöhung für Gesamtsubstanz	Gefundenes Mol.-Gew.	Im Mittel
			1,127				
0,2202	0,2202	1,1254	1,155	0,028	0,028	681,3	
0,1862	0,4064	2,0771	1,178	0,023	0,051	690,4	704
0,1387	0,5451	2,7861	1,193	0,015	0,066	732,2	
0,1608	0,7059	3,6081	1,213	0,020	0,086	711,1	

Berechnetes Molekulargewicht für $C_{50}H_{80}O_2$ = 712.

β-Sumalban aus Handelsguttapercha lieferte ebenfalls bei der Behandlung mit alkoholischem Kali zwei Spaltungsprodukte. Die erhaltene Säure war ebenfalls Zimmtsäure. Der Schmelzpunkt lag scharf bei 132° C. und beim Erhitzen mit Kaliumpermanganat oder Kaliumdichromat und Schwefelsäure trat deutlich Benzaldehydgeruch auf.

Der zweite Spaltling, das β-Sumalbaresinol, krystallisierte gut aus verdünntem Alkohol und Aceton. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren schmolz dieser Körper bei 150° C.

Die Analysen des bei 110° C. gut getrockneten Präparates ergaben folgende Zahlen:

0,0843 Substanz lieferten 0,2599 CO_2 und 0,0836 H_2O.
0,1016 „ „ 0,3126 „ „ 0,1012 „

	Gefunden:			Berechnet für	
	1.	2.	im Mittel	$C_{50}H_{80}O_2$:	$C_{48}H_{76}O_2$:
C	84,09	83,92	84,00	84,27	84,21
H	11,12	11,17	11,15	11,24	11,11.

Die Molekulargröße wurde ebenfalls nach der Beckmann'schen Siedepunktsmethode mit Aceton als Lösungsmittel bestimmt.

Siedepunkt des Acetons = 56° C. Molekulare Siedepunktserhöhung des Aceton = 16,941. Angewendete Menge Aceton = 19.565

Substanz in Gramm	Gesamtsubstanz in Gramm	Gramm Substanz in 100 g Aceton	Konstanter Siedepunkt	Erhöhung pro Pastille	Erhöhung für Gesamtsubstanz	Gefundenes Mol.-Gew.	Im Mittel
			1,127				
0,2202	0,2202	1,1254	1,155	0,028	0,028	681,4	
0,1862	0,4064	2.0771	1,180	0,025	0,053	664,3	680,7
0,1895	0,5959	3,0455	1,201	0,021	0,074	697,7	

Berechnetes Molekulargewicht für $C_{50}H_{80}O_2$ = 712.
„ „ „ $C_{48}H_{76}O_2$ = 684.

γ-Sumalban (Isosphäritalban).

γ-Sumalban aus Handelsguttapercha ergab bei der Behandlung mit alkoholischem Kali gleichfalls Zimmtsäure (Schmp. 132° C.) und einen Alkohol, das γ-Sumalbaresinol.

γ-Sumalbaresinol krystallisierte ebenfalls aus verdünntem Alkohol, wie aus Aceton in feinen Nadeln, welche bei 171° C. schmolzen. Der Schmelzpunkt blieb auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren konstant

Da nur eine geringe Menge γ-Sumalbaresinol zur Verfügung stand, konnte nur eine Analyse ausgeführt werden.

0,0982 Substanz lieferten 0,3008 CO und 0,0984 HO.

Gefunden:	Berechnet für $C_{40}H_{64}O_2$:
C 83,55	83,34
H 11,23	11,11.

Da das Guinafluavil aus der Guttapercha von Palaquium Supfianum sich als ein Zimmtsäureester erwiesen hatte, war es natürlich von Interesse, die Sumafluavile aus alter Guttapercha und aus Handelsguttapercha, die gleichfalls noch zur Verfügung standen, daraufhin zu prüfen.

Das Sumafluavil aus alter Guttapercha war bereits durch wiederholtes Fällen gereinigt. Es wurde diese Operation noch zweimal wiederholt, indem das Fluavil, um etwaige Beimengungen von Albananteilen abzutrennen, mit kaltem Alkohol kurze Zeit digeriert, dann der ungelöste Teil abfiltriert und das klare gelbe Filtrat in schwach salzsäurehaltiges Wasser eingegossen wurde, wodurch das gelöste Fluavil wieder zur Abscheidung kam. Dies so gereinigte Fluavil wurde alsdann nach dem Trocknen mit alkoholischem Kali in der gleichen Weise wie oben behandelt.

Auch hier ließ sich eine Spaltung des Sumafluavils beobachten und eine Säure, die sich als Zimmtsäure charakterisieren ließ, nachweisen. Der entsprechende Alkohol war jedoch bis jetzt weder aus verdünntem Alkohol, noch aus Aceton in krystallisiertem Zustande zu erhalten.

Das Sumafluavil der Handelsguttapercha war noch nicht gefällt und war noch in den stark eingeengten Mutterlaugen gelöst. Aus der nahezu zwei Jahre stehenden alkoholischen Fluavillösung hatten sich nur noch ganz geringe Spuren von Alban ausgeschieden. Durch Eingießen der konzentrierten Fluavillösung in schwach salzsäurehaltiges Wasser wurde das Fluavil zur Abscheidung gebracht und zur weiteren Reinigung diese Operation noch einige Male wiederholt. Nach dem Trocknen behandelten wir auch dieses Sumafluavil mit alkoholischem Kali, konnten jedoch trotz wiederholter Versuche bei Verwendung schwächerer und stärkerer Lösungen, sowie längerer Einwirkungsdauer keine Spaltung feststellen.

Die völlig harzfreie Sumagutta alter Guttapercha, wie der Handelsguttapercha, erwies sich als völlig resistent gegen alkoholisches Kali.

Auch mit diesen Körpern haben wir mehrere Cholesterinreaktionen angestellt und diese ebenfalls mit Phytosterin aus Grasblättern verglichen. Die Ergebnisse finden sich in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Phytosterinreaktionen.

0,002—0,003 g Substanz in 10 Tropfen Essigsäureanhydrid gelöst und unter guter Kühlung 1—2 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzusetzen. Farbenübergänge nach einander beobachten.

Substanz	Farbenübergänge nacheinander. Endreaktion nach 24 Stunden
Phytosterin	vorübergehend rosenrot — blau — blaugrün.
α-Sumalban	vorübergehend rosenrot — rot — rotviolett — orangebraun.
β-Sumalban	„ rosenrot — kirschrot — orangebraun.
γ-Sumalban	„ rosenrot — rot — orangebraun.
Sumafluavil	gelbrot — rot — braunrot — braun.
α-Sumalbaresinol . .	vorübergehend rosa — rotviolett — orangebraun.
β-Sumalbaresinol . .	„ rosa — rotviolett — orangebraun.
γ-Sumalbaresinol . .	„ rosa — rotviolett — orangebraun.

0,002—0,003 g Substanz in 3 ccm Chloroform gelöst und mit 3 ccm konzentrierte Schwefelsäure durchschütteln. Einige Tropfen der Chloroformlösung auf einer Porzellanschale verdunsten lassen (Tropfenfärbung).

Substanz	Chloroform	Schwefelsäure	Fluoreszenz	Tropfenfärbung
Phytosterin . . .	kirschrot, später violett	gelb	grüne Fl. der Schwefels.	blauviolett
α-Sumalban . . .	farblos	bräunlichgelb	grüne Fl. der Schwefels.	rötlich violett
β-Sumalban . . .	„	orangegelb	„	„
γ-Sumalban . . .	„	gelb	„	„
Sumafluavil . . .	bräunlich	bräunlichgelb	„ (schwach)	braun
α-Sumalbaresinol .	schwach gelb	bräunlichgelb	grüne Fl. der Schwefels.	rötlich violett
β-Sumalbaresinol .	farblos	„	„	„
γ-Sumalbaresinol .	„	schwach gelb	„	„

Substanz	Einige Kristalle auf dem Uhrglas mit konzentrierter Schwefelsäure benetzen	Dasselbe mit rauchender Salpetersäure
Phytosterin	sofort orangegelb	farblos
α-Sumalban	nach kurzer Zeit gelb, allmählich gelöst	farblos
β-Sumalban	sofort mit gelber Farbe gelöst	erst nach einigen Minuten rot
γ-Sumalban	wie β-Sumalban	nach kurzer Zeit rot
Sumalbanan	sofort rotbraun, nicht gelöst	sofort rosa
Sumafluavil	sofort braunrot, Substanz gelöst	sofort bräunlichgelb
α-Sumalbaresinol . .	sofort gelb, allmählich gelöst	zuerst gelbrot, dann rein gelb
β-Sumalbaresinol . .	„	„
γ-Sumalbaresinol . .	„	„

Einige Milligramme Substanz in Chloroform gelöst und mit konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig unterschichtet. Auftretende Zonenbildung innerhalb einer Viertelstunde, nach 24 Stunden und nach zwei Tagen beobachtet (Tschirch'sche Reaktion).

Substanz	Innerhalb einer Viertelstunde	Nach 24 Stunden	Nach 2 Tagen
Phytosterin	Nach kurzer Zeit schwach gelbrote Zone. Diese zieht sich in die Schwefelsäure und verleiht dieser grüne Fluoreszenz. Mittelschicht bald rosa.	Unten: farblose Schwefels. Darüber: intensiv gelbrote Zone. Mitte: lebhaft violett. Oben: farblos oder gelb. Fluoresz. in der Schwefelsäure.	Unten: farblos. Darüber: gelbrote Zone. Chloroform: rötlichbraun. Fluoreszenz in der gelbroten Zone und in der Schwefelsäure.
α-Sumalban . . . . (Krystallalban)	Nach einer Viertelstunde gelbrote Zone.	Unten: farblose Schwefels. Darüber: gelbbraune Zone. Mitte: farblos od. schwach rosa. Oben: farblos.	Oben: Licht-rötlich. Mitte: Licht-violett. Unten: braun. Schwache Fluoreszenz in den oberen Schichten.

Substanz	Innerhalb einer Viertelstunde	Nach 24 Stunden	Nach 2 Tagen
β-Sumalban . . . . (Sphaeritalban)	Sofort gelbrote Zone, die sich in die Schwefelsäure zieht und dieser grüne Fluoreszenz verleiht. Chloroform bald rosa.	Unten: farblose Schwefels. Darüber: gelbbraune Zone. Mitte: lebhaft violett. Oben: fleischrot Meergrüne Fluoreszenz in den oberen Schichten und in der gelbbraunen Zone	Oben: fleischrot. Mitte: tief violett. Unten: braun. Sehr starke Fluoreszenz in allen Schichten.
γ-Sumalban . . . . (Isosphaeritalban)	Wie β-Sumalban.	Wie β-Sumalban	Wie β-Sumalban.
Sumalbanan . . .	Nach einer Viertelstunde schwach rotbraune Zone an der Berührungsstelle.	Unten: farblose Schwefels. Darüber: gelbbraune Zone. Mitte: schwach rötlich. Oben: farblos.	Unten: braun. Mitte: violett. Oben: farblos. Keine Fluoreszenz.
Sumalbanvil	Sofort tief gelbrote Zone. Keine Fluoreszenz.	Unten: farblose Schwefels. Darüber: tief gelbrote Zone. Mitte: farblos. Oben: gelblich od farblos Fluoreszenz in den oberen Schichten und der Zone.	Unten: farblos. Darüber: tief gelbrote Zone. Chloroform: farblos oder schwach gelb.
α-Sumalbaresinol .	Nach einer Viertelstunde schwach gelbrote Zone. Chloroformschicht unten bräunlichgelb, oben farblos. Fluoreszenz in der gelbroten Zone.	Unten: farblos. Darüber: gelbrote Zone. Mitte: schwach gelb. Oben: violett. In der Zone und in den oberen Schichten Fluoreszenz.	Unten: farblos. Darüber: gelbrote Zone. Chlorof.: rötlich violett. Meergrüne Fluoreszenz in der gelbroten Zone und der Chloroformschicht.
β-Sumalbaresinol .	Nach kurzer Zeit schwach gelbrote Zone. Mitte: bräunlichgelb. Oben: rötlich. Fluoreszenz in der gelbroten Zone.	Unten: farblos. Darüber: gelbrote Zone. Mitte: gelblich. Oben: lebhaft violett. Fluoreszenz in den oberen Schichten und der gelbroten Zone.	Wie α-Sumalbaresinol.
γ-Sumalbaresinol	Schwach gelbrote Zone Chloroform unten bräunlichgelb; oben schwach rötlich.	Unten: farblos. Darüber: gelbrote Zone. Mitte: gelblich. Oben: schwach violett.	Wie α-Sumalbaresinol.

Die nachstehende Tabelle gibt eine Uebersicht über die von uns aus Guttapercha von Sumatra und Deutsch-Neu-Guinea isolierten Körper. Die Formeln sind vorläufige.

Guinea-Guttapercha.							Sumatra-Guttapercha.						
Substanz	Schmp.	C	H	Formel	Ber. a. d. Formel C	Ber. a. d. Formel H	Substanz	Schmp.	C	H	Formel	Ber. a. d. Formel C	Ber. a. d. Formel H
Guinagutta	—	88,08	11,90	$C_{10}H_{16}$	88,24	11,76	Sumagutta . . .	—	—	—	—	—	—
Guinalbanan	62°	84,75	12,93	$C_{48}H_{88}O$	84,71	12,94	Sumalbanan . . .	61°	86,07	10,57	$C_{60}H_{44}O$	85,71	10,47
α-Guinalban . . . . (Nadelalban)	171°	85,59	11,72	$C_{42}H_{70}O$	85,42	11,85							
β-Guinalban . . . . [Krystall-(blättchen)-alban]	136°	84,91	10,11	$C_{22}H_{32}O$	84,62	10,25	α-Sumalban . . . (Krystallalban)	228°	84,74	9,41	$C_{60}H_{80}O_3$	84,90	9,43
											$C_{40}H_{52}O_2$	85,10	9,57
γ-Guinalban . . . . (Sphaeritalban)	111°	84,47	10,24	$C_{22}H_{32}O$	84,62	10,25	β-Sumalban . . . (Sphaeritalban)	152°	82,52	10,05	$C_{30}H_{44}O_2$	82,54	10,09
							γ-Sumalban . . . (Isosphaeritalban)	142°	82,27	10,28	$C_{30}H_{44}O_2$	82,54	10,09
α-Guinafluavil	83°	83,34	11,50	$(C_{22}H_{36}O)_3$	83,54	11,39							
β-Guinafluavil	72°	81,46	11,18	$C_{15}H_{24}O$	81,82	10,90							
β-Guinalbaresinol . .	104°	—	—	—	—	—	α-Sumalbaresinol .	207°	84,38	11,37	$C_{50}H_{80}O_2$	84,27	11,24
γ Guinalbaresinol .	168°	83,84	11,87	$C_{23}H_{44}O$	83,42	11,77	β-Sumalbaresinol .	151°	84,20	11,27	$C_{50}H_{80}O_2$	84,27	11,24
							γ-Sumalbaresinol .	171°	83,55	11,23	$C_{40}H_{64}O_2$	83,34	11,11
α-Guinafluaviloresinol .	136°	80,43	12,36	$C_{28}H_{48}O_2$	80,77	11,54	Sumafluaviloresinol	—	—	—	—	—	—

Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institute der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

69. Ueber die Albane des Mikindani-Kautschuks aus Deutsch-Ostafrika.

Von A. Tschirch und O. Müller.

(Eingegangen den 25. III. 1905.)

Gelegentlich der Untersuchungen über die Albane der Guttapercha (s. d. Arch.) haben wir auch dem sogen. „Harzanteile" des Kautschuks, d. h. den in Alkohol löslichen Körpern, unsere Aufmerksamkeit gewidmet.

Obwohl dieser Harzanteil sich in mancher Beziehung anders verhält als der Harzanteil der Guttapercha, mag die bei letzterem benutzte Terminologie doch beibehalten werden, d. h. es sollen auch hier die in heißem Alkohol löslichen, beim Erkalten sich ausscheidenden Anteile mit dem Gruppennamen Alban bezeichnet werden. Auch hier mag die Herkunft durch ein Präfix angedeutet und der höchst schmelzende Körper durch α, der niedriger schmelzende durch β unterschieden werden.

Die Kautschukharze sind im allgemeinen noch wenig untersucht. W. A. Miller[1]) beobachtete, daß Kautschuk bei längerem Liegen an der Luft Umwandlungen unterworfen ist. Nach neun Monaten, während welcher Zeit der Kautschuk stets dem Licht und der Luft ausgesetzt war, konnte Miller diesem 11,8% alkohollösliche Anteile entziehen.

J. Spiller[2]) machte die gleiche Beobachtung an wasserdichtem Packmaterial, das aus Kautschuk und Baumwolle verfertigt war. Nach sechsjährigem Liegen gab dieses Produkt an Benzol nichts mehr von dem ursprünglichen Kautschuk ab. Nach dem Verdunsten der Extraktionsflüssigkeit hinterblieb ein stark sauerstoffhaltiger Körper, der unter 100° schmolz.

Ch. A. Burghardt[3]) stellte gleichfalls fest, daß sich Kautschuk durch längeres Liegen verändert und sich mit der Zeit in ein sprödes Harz verwandelt, das gegen 27% Sauerstoff enthält. Neben diesem Produkt beobachtete er noch die Bildung eines zweiten Harzes, das in Alkalien unlöslich war und dessen Sauerstoffgehalt stets variierte.

---

[1]) Jahrb. d. Chem. (1865) 576; J. f. pr. Chem. 97, 380; Chem. Soc. J. (2) 3, 273.

[2]) Jahrb. d. Chem. (1865) 575.

[3]) Arch. d. Pharm. (1885) 75.

Die drei genannten Forscher haben die alkohollöslichen, resp. acetonlöslichen Anteile analysiert, und finden sich die Resultate in der Tabelle (am Schlusse) aufgeführt.

C. O. Weber[1]) und P. Alexander[2]) haben die Harzanteile des Pontianac-Kautschuk einer Analyse unterzogen. Weber vermochte ein schwerlösliches Harz (a) der Zusammensetzung $C_9H_{12}O$ und ein leichtlösliches Harz (b) $C_4H_{10}O$ zu erhalten. Alexander jedoch konnte nur einen Körper aus den harzartigen Anteilen des Pontianac in solcher Reinheit isolieren, daß ihm eine Analyse angebracht erschien.

C. Harries[3]) untersuchte die sauerstoffhaltigen (albanartigen) Körper, die sich im Latex von Ficus Magnoloides Borci und im Latex von Ficus elastica finden. Die erhaltenen Analysenresultate finden sich, ebenso wie diejenigen Weber's und Alexander's, gleichfalls in der Tabelle (am Schluß) angegeben.

Für die Untersuchungen standen uns nachstehende Kautschuksorten zur Verfügung, die wir von der Firma Weber & Schär in Hamburg bezogen hatten.

1. Prima Kamerun-Clusters aus Duala, Deutsch-Kamerun.
2. Hochfeine hardcure fine Para aus Brasilien.
3. Hochfeine Mattogrosso - Santos - Sheets aus Mattogrosso, Brasilien.
4. Prima sogen. Mozambique-Balls aus Mikindani, Deutsch-Ostafrika.

Die Menge des Harzanteiles in den obigen Kautschukproben war sehr verschieden und in den ersten Handelssorten so gering, daß wir von einer weiteren Untersuchung Abstand nehmen mußten. Die Ausbeute an Harz aus Mozambique-Balls gestattete, wenn auch nur in beschränktem Maße, einige Reaktionen anzustellen.

Das „Harz" des Mikindani-Kautschuks.

1000 g Mozambique-Balls (Mikindani) wurden möglichst fein zerschnitten und mit siedendem Wasser ausgekocht. Nach dem Trocknen wurde dieser Kautschuk mit Aceton am Rückflußkühler extrahiert. Die Extraktionen wurden unter steter Erneuerung des Acetons bis zur völligen Erschöpfung des Materials durchgeführt, d. h. bis an acetonlöslichen Bestandteilen nichts mehr aufgenommen wurde. Die Acetonauszüge waren anfangs stark gelb gefärbt, später farblos. Beim Erkalten der heiß filtrierten Lösungen trat schon nach kurzer Zeit eine leichte Trübung ein. Nach 24 Stunden hatte sich die Flüssigkeit unter Absetzen eines fein krystallinischen Körpers

[1]) Gummi-Ztg. (1903) Jahrg. 17, 397.
[2]) Gummi-Ztg. (1904) Jahrg. 18, 867.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3842 (1904).

geklärt. Die Abscheidungen der getrennt gehaltenen Auszüge wurden gesammelt und getrocknet. Die Mutterlaugen wurden eingeengt und wiederum zur Krystallisation gebracht. Nach einigen Tagen hatten sich dann noch geringe Mengen des weißen Körpers abgeschieden.

Nach völligem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine zähe gelbe Masse, die noch Reste des feinkrystallinischen Körpers enthielt. Durch Behandlung dieses Gemisches mit kaltem Alkohol, worin sich der schmierige Anteil mit gelber Farbe in ganz kurzer Zeit löste, ließen sich die Spuren des krystallinischen Körpers, der in kaltem Alkohol unlöslich ist, leicht trennen.

Die Ausbeute des krystallinischen Harzproduktes (Danialban) betrug ca. 3,5 g.

Die gelbgefärbten alkoholischen Lösungen suchten wir durch Eingießen in salzsäurehaltiges Wasser zu fällen. Der entstandene Niederschlag war jedoch so fein suspendiert, daß eine Filtration erst nach längerem Stehen möglich wurde. Das gefällte Produkt erschien hellgelb, fast weiß, färbte sich aber beim Filtrieren auf dem Filter bereits gelbbraun. Nach dem Trocknen bildete es eine zähe, gelbbraune Masse. Trotz wiederholten Auflösens und Fällens resultierte nach dem Trocknen stets das gleiche Produkt.

Das Danialban zeigte unscharfen Schmp. 168—172° C. Auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren konnte kein scharfer Schmelzpunkt erzielt werden.

Bei genauer mikroskopischer Prüfung dieses Harzproduktes zeigte sich, daß wir es nicht mit einem einheitlichen Körper zu tun hatten. Neben Krystallblättchen ließ sich ein sphaeritartiger Körper erkennen. Wir versuchten durch fraktionierte Krystallisation die beiden Komponenten zu trennen, indem wir das Gemisch bei 60° C. mit 96% Alkohol digerierten.

Bei genauer Einhaltung der Temperatur löste sich nach und nach der sphaeritartige Anteil, während die schwerer löslichen Krystallblättchen zurückblieben. Die einzelnen Fraktionen wurden getrennt gehalten und jede Krystallisation einer genauen mikroskopischen Prüfung unterzogen. Die ersten Abscheidungen bestanden nur aus Sphäriten, während die späteren auch Krystallblättchen erkennen ließen. Die letzten Krystallisationen wurden dann nach obiger Weise von neuem behandelt. Bei Durchführung obiger Methode gelang es uns die beiden Körper zu trennen. Die getrennten Produkte wurden dann noch mehrmals aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

Die erhaltene Menge des sphaeritartigen Körpers, den wir als α-Danialban bezeichnet haben, betrug ca. 0,9 g.

Die Ausbeute an Krystallblättchen = β-Danialban betrug etwa 1 g.

α-Danialban (aus Mikindani-Kautschuk).

α-Danialban zeigte selbst nach wiederholten Krystallisationen aus Alkohol, sowie aus einem Gemisch von Methyl- und Aethylalkohol, stets das gleiche mikroskopische Bild. Auch der Schmelzpunkt, der scharf bei 178° C. lag, blieb konstant.

In heißem Alkohol, sowie in Aether, Chloroform, Benzol, Aceton ist dieser Körper leicht löslich, unlöslich in kaltem Alkohol und kaltem Aceton.

Die Analyse des bei 110° C. getrockneten Präparates ergab folgende Zahlen:

0,1026 Substanz lieferten 0,2712 CO_2 und 0.1057 H_2O.
0,0704 „ „ 0,1867 „ „ 0,0758 „

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	im Mittel	$C_6H_{12}O$:
C	71,92	72,33	72,13	72,00
H	11,55	12,07	11,81	12,00.

α-Danialban erwies sich als nicht sehr beständig und ist bei längerem Aufbewahren Veränderungen unterworfen. Nach einigen Wochen ließ sich kein Schmelzpunkt mehr feststellen, der Körper zersetzte sich vielmehr bei 230° C. unter Braunfärbung.

β-Danialban (aus Mikindani-Kautschuk).

β-Danialban bildete kleine glänzende Blättchen, die scharf bei 149° C. schmolzen. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt gleich.

In kaltem Alkohol, wie in kaltem Aceton ist diese Substanz unlöslich, in heißem Alkohol ist sie schwer löslich, leicht löslich dagegen in Aether und Chloroform.

Die Analyse des bei 110° C. getrockneten Präparates ergab folgende Zahlen:

0,0862 Substanz lieferten 0,2681 CO_2 und 0,0897 H_2O.
0,0916 „ „ 0,2845 „ „ 0,0939 „

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	im Mittel	$C_{30}H_{48}O$:
C	84,82	84,71	84,77	84,91
H	11,66	11,49	11,57	11,32.

Erhitzen mit alkoholischem Kali lieferte weder bei α-Danialban noch bei β-Danialban Zimmtsäure (Unterschied gegenüber den Albanen der Guttapercha.)

Phytosterinreaktion.

0,002—0,003 g Substanz in 10 Tropfen Essigsäureanhydrid lösen und unter guter Kühlung 1—2 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzusetzen. Farbenübergänge nach einander beobachten.

Substanz	Farbenübergänge nacheinander. Endreaktion nach 24 Stunden.
Phytosterin	vorübergehend rosenrot — blau — blaugrün.
α-Danialban	vorübergehend rosa — violett — blau — blaugrün
β-Danialban	„ rosa — violett — blau — blaugrün

0,002—0,003 g Substanz in 3 ccm Chloroform lösen und mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure durchschütteln. Einige Tropfen der Chloroformlösung auf einer Porzellanschale verdunsten lassen.

Substanz	Chloroform	Schwefelsäure	Fluoreszenz	Tropfenfärbung
Phytosterin . . .	kirschrot, später violett	gelb	grüne Fl. der Schwefels.	blauviolett
α-Danialban . . .	hellgelb, wird dann rötlichgelb — eosinartig — violettrott, nach 12 Stunden rein blauviolett	gelbbraun, später dunkler	grüne Fl. der Schwefels.	blauviolett
β-Danialban . . .	farblos	orangegelb—orangebraun	„	„

Substanz	Einige Milligramme auf dem Uhrglase mit konzentrierter Schwefelsäure benetzt	Dasselbe mit rauchender Salpetersäure
Phytosterin	sofort orangegelb	farblos
β-Danialban	rötlichgelb, allmählich gelöst	gelbbraun, allmählich gelöst
α-Danialban	rotbraun, dann rötlichviolett; allmählich gelöst	rötlichgelb, allmählich gelöst

Einige Milligramme Substanz in Chloroform lösen und vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichten. Auftretende Zonenbildungen innerhalb einer Viertelstunde, nach 24 Stunden, wenn noch etwas Chloroform hinzugesetzt ist, und nach 2 Tagen beobachten.

Substanz	Innerhalb einer Viertelstunde.	Nach 24 Stunden	Nach 2 Tagen
Phytosterin	Nach kurzer Zeit schwach gelbrote Zone, die sich in die Schwefelsäure zieht und dieser grüne Fluoreszenz verleiht. Mittelschicht bald rosa.	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: gelbrote Zone. Mitte: lebhaft violett. Oben: farblos od. gelblich. Fluoresz. in der Schwefelsäure.	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: gelbrote Zone. Chloroform: rötlichbraun. Fluoreszenz in der gelbroten Zone.
α-Danialban	Schwach gelbrote Zone nach kurzer Zeit, die sich in die Schwefelsäure zieht und ihr grüne Fluoreszenz verleiht. Mittelschicht bald rötlich violett.	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: gelbrote Zone. Mitte: rötlich violett. Oben: gelblich. Fluoreszenz in der gelbroten Zone.	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: gelbrote Zone. Chloroform: rötlichbraun. Fluoreszenz in der gelbroten Zone.
β-Danialban	Nach kurzer Zeit gelbrote Zone, die sich in die Schwefelsäure zieht und dieser grüne Fluoreszenz verleiht. Mittelschicht bald rosa	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: gelbrote Zone. Mitte: rötlich violett. Oben: schwach gelb. Fluoreszenz in der gelbroten Zone.	Unten: farblose Schwefelsäure. Darüber: gelbrote Zone. Chloroform: schwach rötlich-braun. Fluoreszenz in der gelbroten Zone.

Die Danialbane ähneln also in ihren Reaktionen sehr dem Phytosterin.

Uebersicht der bisher analysierten „Kautschukharze" resp. der daraus isolierten Körper.

	Schmp.	C	H	O	Formel
W. A. Miller:	—	67,23	9,54	23,23	—
I. Spiller:	—	64,00	8,46	27,54	—
Ch. A. Burghardt:	—	—	—	27,00	—
C. O. Weber:					
(Pontianac) a)	161°	78,18	9,19	12,63	$C_9H_{12}O$
b)	—	71,92	8,63	19,45	$C_4H_{10}O$
P. Alexander:					
(Pontianac)	161°	84,25	11,41	4,34	$(C_{10}H_{16})_5O_2$
C. Harries:					
(Latex von Ficus Magnoloid. Borci) . .	115°	78,94	10,53	10,53	$(C_{10}H_{16}O)_8$
(Latex von Ficus elastica)	195°	78,95	10,82	10,23	$(C_{10}H_{16}O)_2$
Tschirch und Müller:					
α-Danialban	178°	72,13	11,81	16,06	$C_6H_{12}O$
β-Danialban	149°	84,77	11,57	3,66	$C_{30}H_{48}O$

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Breslau.

5. Ueber Corydalisalkaloide.

3. Mitteilung.

Von J. Gadamer.

(Eingegangen den 26. II. 1905.)

In meiner ersten Mitteilung über Corydalisalkaloide[1]) habe ich die bis dahin bekannten Alkaloide Corydalin, Corybulbin, Corycavin, Bulbocapnin, Corytuberin und die von mir neu aufgefundenen Isocorybulbin, Corycavamin und Corydin unter Vernachlässigung einiger anderer nur in sehr geringen Mengen in den Wurzelstöcken vorkommender und daher noch nicht untersuchter Basen nach ihren basischen Eigenschaften und dem Verhalten gegen Jod in drei Gruppen eingeteilt.

Die erste — die Corydalingruppe — umfaßt das Corydalin selbst, sowie das Corybulbin und Isocorybulbin: schwache Basen, die durch alkoholische Jodlösung zu berberinähnlichen Basen oxydiert werden.

In die zweite — die Corycavingruppe — habe ich außer dem Corycavin das Corycavamin eingereiht: mittelstarke Basen, die von alkoholischen Jodlösungen zwar verändert werden, aber nicht berberinartige Körper liefern. Die Art der Einwirkung ist noch nicht näher untersucht.

Zur dritten endlich — der Bulbocapningruppe — habe ich neben dem Bulbocapnin das Corydin und Corytuberin gerechnet: die relativ stärksten Basen, welche von Jodlösung zwar oxydiert werden, wahrscheinlich aber wegen des Gehaltes an freien Hydroxylgruppen, gut charakterisierte Derivate bisher nicht isolieren ließen.

Wegen der Verwandtschaft des Corydalis cava mit Papaver somniferum und den übrigen Papaveraceen, war es von Interesse, die Wirksamkeit dieser Alkaloide festzustellen, umsomehr, als im Mittelalter die Pflanze in ihren verschiedenen Teilen arzneiliche Anwendung fand. Das „Kreutterbuch Andreae Matthioli, bearbeitet von Joachimo Camerario, Nürnberg 1526“ schreibt, daß „das Kraut

[1]) Dieses Archiv 240, 19 [1902].

der Corydalis, s. Split. s. Herba Sclavonica, sehr in dem Grimmen gerühmt wurde. Die bitter schmeckende Wurzel, in Wein gesotten, brauchte man zu den Krankheiten des Hauptes und der Nerven, ferner zu dem Zittern, Schmerzen und Lähmen der Glieder“ [1]).

Herr Geheimrat Prof. Dr. Hans Meyer, Direktor des pharmakologischen Instituts der Universität Marburg, hatte die große Freundlichkeit meiner bezüglichen Anregung stattzugeben und Herrn Friedrich Peters zu veranlassen, die genannten acht Corydalisalkaloide einer vergleichenden Prüfung auf ihre physiologische Wirkung zu unterwerfen. Die Ergebnisse der umfangreichen Untersuchung sind so interessant, daß ich mit freundlichem Einverständnis des Autors an dieser Stelle ein kurzes Referat den Lesern dieses Archivs zugänglich machen möchte.

Die an Kalt- und Warmblütern ausgeführten Versuche haben zunächst gezeigt, daß die von mir getroffene Einteilung nach dem chemischen Verhalten im allgemeinen richtig ist. Nur das Corytuberin, das ich zur Bulbocapningruppe gerechnet habe, obwohl es bei der Darstellung an anderer Stelle gefunden wird und auch sonst mancherlei Eigenart aufweist, gehört physiologisch nicht zur Bulbocapningruppe. Ja, es nimmt in pharmakologischer Beziehung eine ähnliche Ausnahmestellung ein, wie in chemischer. Während alle anderen Alkaloide morphiumartig wirken und das Herz angreifen, ist dies beim Corytuberin nicht der Fall. Trotzdem glaube ich auch jetzt noch, daß zwischen Corytuberin und Bulbocapnin Beziehungen vorhanden sind, zumal die Wirkung auf Warmblüter beim Corytuberin große Aehnlichkeit mit der des Corydins aufweist. Alle übrigen Alkaloide zeigen untereinander eine gewisse Verwandtschaft, indem sie alle an Fröschen eine morphiumartige Narkose und die weiter unten beschriebene Herzwirkung hervorrufen. Andererseits aber unterscheiden sie sich gemäß den drei chemischen Gruppen:

die Corydalingruppe mit Lähmung des Rückenmarks,
die Corycavingruppe mit Erregung motorischer Zentren,
die Bulbocapningruppe — wenigstens bei Fröschen — mit Steigerung der Reflexerregbarkeit.

Durch die ihnen gemeinsamen Wirkungen stehen sie in naher Beziehung zu den von Hans Meyer näher untersuchten Papaveraceenalkaloiden; den dort bestehenden Gruppen kann man zwei der hier vorhandenen anreihen, und zwar die Corydalingruppe zur Morphin-,

[1]) Diese Angaben sind der Inauguraldissertation des Dr. med. Friedrich Peters, 10. Februar 1904, Marburg, entnommen.

die Bulbocapningruppe zur Kodeingruppe, während die Corycavingruppe dort kein Analogon besitzt.

In praktischer Richtung dürfte von den untersuchten Alkaloiden nur das Bulbocapnin in Betracht kommen, und zwar wegen seiner Eigenschaft, auf Katzen immobilisierend zu wirken; denn erstens könnte man es für die vivisektorische Untersuchung der Katzen als eine Art Narkotikum benutzen, zumal außer dem Cannabinol bisher kein derartig wirkendes Gift bekannt ist[1]). Andererseits hat das Bulbocapnin vielleicht auch in der Veterinärpraxis einen therapeutischen Wert, denn, wie bekannt, reagieren Pferde, Rinder u. a. auf Morphium, wie die Katzen, mit Aufregungszuständen; es ist daher an die Möglichkeit zu denken, daß das Bulbocapnin auch auf die genannten Tiere in gleicher Weise, wie auf Katzen, beruhigend wirken wird, was ein erheblicher Vorteil sein würde. Die therapeutische Verwendung erscheint um so möglicher, als die bei subkutaner Applikation wirksame Dosis (= 0,02 g pro Kilogramm Körpergewicht) in keiner Weise lebensgefährlich wirkte.

Ob das Bulbocapnin auch zur Verwendung am Menschen sich eignet, müssen noch dementsprechende Versuche zeigen; es wäre möglich, daß es sich bei motorischen Erregungszuständen brauchbar erweisen würde. Darauf deutet gewissermaßen die oben erwähnte Bemerkung des Camerarius: die Corydaliswurzel hätte man bei dem Zittern der Glieder angewandt.

Die nachstehende Zusammenstellung gibt einen Ueberblick über die pharmakologische Wirkung der acht Alkaloide:

I. Corydalingruppe:

a) Corydalin:

bei Fröschen:

1. morphiumartige Narkose mit folgender Lähmung des Rückenmarkes,
2. Schwächung der allgemeinen Reaktionsfähigkeit des Herzens bis zum diastolischen Stillstande desselben;

bei Warmblütern:

1. schwache Narkose, (?)
2. Schädigung der muskulo-motorischen Apparate des Herzens,
3. vorübergehende Gefäßlähmung;

b) Corybulbin wie Corydalin,

c) Isocorybulbin wie Corydalin.

[1]) Das Bulbocapnin findet zu genanntem Zwecke bereits praktische Anwendung im pharmakologischen Institut der Universität Marburg.

II. Corycavingruppe:

a) Corycavamin:

bei Fröschen:

1. morphiumartige Narkose mit folgender Erregung motorischer Zentren und dann eintretender Lähmung des Rückenmarkes,
2. wie Corydalin 2.;

bei Warmblütern:

1. gesteigerte Tränen- und Speichelsekretion,
2. epileptiforme Krämpfe ohne Steigerung der Reflexerregbarkeit,
3. Schädigung der muskulo-motorischen Apparate des Herzens; in den Anfällen zentral bedingte Verlangsamung der Frequenz und Steigerung des Blutdruckes;

b) Corycavin wie Corycavamin.

III. Bulbocapningruppe:

a) Bulbocapnin:

bei Fröschen:

1. morphiumartige Narkose mit zuerst eintretender Erregung und dann folgender Lähmung des Rückenmarkes,
2. wie Corydalin 2.;

bei Warmblütern:

1. an Katalepsie erinnernde Aufhebung der willkürlichen wie reflektorischen Bewegungen bei erhaltenem Tonus und Statik der Muskulatur und bei bestehender Perzeption sensibler Reize,
2. gesteigerte Tränen- und Speichelsekretion,
3. bei Katzen Schädigung der muskulo-motorischen Apparate des Herzens, die bei Hunden nicht so deutlich hervortritt,
4. Verlangsamung der Atmung;

b) Corydin:

bei Fröschen:

1. morphiumartige Narkose mit anfänglicher Erregung und folgender Lähmung des Rückenmarkes,
2. wie Corydalin 2.;

bei Warmblütern:

1. schwache Narkose,
2. gesteigerte Tränen- und Speichelsekretion, Erbrechen,
3. Verlangsamung des Pulses durch Vagusreizung,
4. Steigerung des Blutdruckes durch zentrale Erregung,
5. Verlangsamung der Atmung; Tod durch Atemstillstand;

c) Corytuberin:

bei Fröschen:

1. Steigerung der Reflexerregbarkeit:

bei Warmblütern:

1. tonische Krämpfe mit geringer Steigerung der Reflexerregbarkeit,
2. gesteigerte Tränen- und Speichelsekretion, Erbrechen,
3. Verlangsamung des Herzschlages durch Vagusreizung.
4. Steigerung des Blutdruckes in den Anfällen,
5. Erhöhung der Atemfrequenz; Tod durch Atemstillstand.

Ich möchte nicht verfehlen, Herrn Geheimrat Hans Meyer und Herrn Dr. Friedrich Peters, auch an dieser Stelle für ihre schönen Untersuchungen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Die in vorstehendem skizzierten Beziehungen der Corydalisalkaloide zu den Papaveraceenalkaloiden lassen es von neuem auffallend erscheinen, daß unter der großen Anzahl von Alkaloiden das Protopin, das Leitalkaloid der Papaveraceen und Fumariaceen, nicht aufgefunden werden konnte. In meiner ersten Abhandlung über Corydalisalkaloide (l. c.) habe ich bereits darauf aufmerksam gemacht und für die Möglichkeit gesprochen, daß in Corydalis cava das Protopin durch ein anderes ihm chemisch nahestehendes Alkaloid ersetzt sein könnte, wobei ich speziell an das Corycavamin gedacht habe, das mit seiner Formel $C_{21}H_{21}NO_5$ als ein Homologes des Protopins von der Formel $C_{20}H_{19}NO_5$ aufgefaßt werden könnte. Die pharmakologische Untersuchung spricht aber nicht für diese Annahme. Diese ergab für das Protopin (nach R. v. Engel)[1]:

1. Auf den Frosch wirkt das Protopin in kleinen Dosen gleich den meisten Opiumalkaloiden narkotisch.

2. In starken Gaben wirkt es auf die Muskelsubstanz, sowie auf die peripheren Nervenendigungen lähmend.

3. Die Reflexerregbarkeit ist bei kleinen und mittleren Gaben wohl erhalten, bei großen aufgehoben.

4. Auf das Säugetier hat das Protopin eine der Kampfervergiftung ähnliche Wirkung; doch unterscheidet sie sich von derselben durch die Lähmung der Kreislauforgane.

Die Wirkung des Protopins ist also von der des Corycavamins so wesentlich verschieden, daß man an so nahe Beziehungen zwischen den beiden Alkaloiden, wie ich sie früher angenommen habe, nicht

[1] Dieses Archiv 231, 144 [1893].

wohl mehr denken kann. Von um so größerem Interesse war es, festzustellen, ob nicht doch das Protopin in Corydalis cava vorkäme, wenn nicht, wie wohl sicher, in den unterirdischen Pflanzenteilen, dann vielleicht in den oberirdischen, in denen ja Battandier[1]) Protopin nachgewiesen haben wollte. Herr Apotheker Otto Haars, der auf meine Veranlassung die Durchforschung des blühenden Krautes von Corydalis cava übernommen hat, hat jedoch auch darin kein Protopin auffinden können, wohl aber von den Wurzelalkaloiden des Bulbocapnin und außerdem zwei in den Wurzeln bisher nicht aufgefundene Alkaloide, die als neu angesprochen werden dürfen. In der nachstehenden Arbeit A soll darüber näher berichtet werden.

Herr Haars hat auf meine Veranlassung sich auch mit dem Corydalin beschäftigt, und zwar hauptsächlich nach zwei Richtungen. In meiner schon mehrfach zitierten Arbeit habe ich darüber berichtet, daß bei der Reduktion des Dehydrocorydalins unter Umständen zwei verschiedene mit dem naturellen Corydalin isomere Verbindungen entstehen vom Schmp. 135° resp. 158—159°, beide inaktiv, von denen die letztere sich in zwei optische Antipoden spalten ließ. Da in der Corydalinformel zwei asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind, habe ich die letztere mit der Traubensäure, die nicht spaltbare mit der Mesoweinsäure in Parallele gestellt. Die Untersuchungen des Herrn Haars haben aber ergeben, daß diese Auffassung nicht richtig sein kann, da von den beiden von ihm isolierten Antipoden die rechtsdrehende mit dem naturellen Corydalin nicht identisch ist. Das Drehungsvermögen ist bei weitem geringer, der Schmelzpunkt liegt höher und auch sonst liegen Verschiedenheiten vor, sodaß die gespaltene Base eigentlich nur der Mesoweinsäure entsprechen kann, und daher auch Mesocorydalin genannt werden soll. Dann müßte aber die bei 135° schmelzende Base die racemische Verbindung sein und sich erst recht spalten lassen. Doch sind bisher alle Bemühungen vergebens gewesen. Dies Verhalten ist so auffällig, daß man an der Richtigkeit der von mir vermuteten Beziehungen der Basen zu einander überhaupt zweifeln möchte, wenn nicht bei der Oxydation des Mesocorydalins ein Dehydrocorydalin entstände, das mit dem aus naturellem Corydalin unter den gleichen Bedingungen gebildeten Dehydrocorydalin durchaus identisch ist, und wenn nicht auch die Elementaranalyse die Isomerie mit Corydalin bewiesen hätte. Die Schwerzugänglichkeit des Materials macht es leider unwahrscheinlich, daß an ihm selbst die noch schwebenden Fragen werden gelöst werden können. Ich hoffe jedoch auf anderem Wege die Entscheidung herbeiführen zu können.

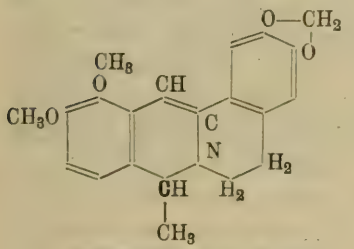
---

[1]) Compt. rend. 114, 1122 [1892].

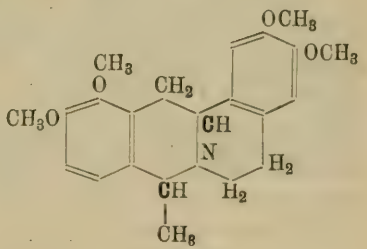
Wenn es möglich wäre, die Oxydation des Corydalins so zu gestalten, daß zunächst nur zwei Wasserstoffatome aufgenommen werden, wie es Herrn Bruns[1]) beim Hydrocotarnin gelungen ist, so würde nur ein asymmetrisches System zerstört werden, das andere erhalten bleiben. Würde dann wieder reduziert, so wäre zu erwarten, daß bei Wiederbildung des zweiten asymmetrischen Systems dieses zum Teil rechts-, zum Teil linksdrehend sein würde, daß also die beiden Verbindungen

$$\overset{+}{\underset{+}{}} \quad \text{und} \quad \overset{+}{\underset{-}{}}$$

entstehen würden, von denen die eine identisch mit dem naturellen Corydalin, die andere identisch mit einem der aktiven Mesocorydaline sein müßte. Leider sind die Aussichten für diesen Weg sehr wenig günstig. Auch der umgekehrte Weg, die schrittweise Reduktion des Dehydrocorydalins hat sich bisher als wenig gangbar bewiesen. Bessere Aussichten auf Erfolg bietet das in jüngster Zeit inzwischen bereits von M. Freund und Heinrich Beck[2]) mit Hilfe der Grignardschen Reaktion dargestellte Methyldihydroberberin. Diese Base unterscheidet sich von dem Corydalin nur dadurch, daß an Stelle zweier Methoxylgruppen eine Dioxymethylengruppe steht und außerdem noch eine doppelte Bindung enthält, also:



Methyldihydroberberin.



Corydalin.

Das Methyldihydroberberin enthält also bereits ein asymmetrisches Kohlenstoffatom (C fettgedruckt), welches auch im Corydalin enthalten ist. Gelingt es, dieses Methyldihydroberberin in seine optischen Antipoden zu spalten, so steht zu erwarten, daß die optisch aktiven Komponenten bei der Reduktion übergehen werden in je zwei optisch aktive Basen, die d-Verbindung in $\overset{+}{\underset{+}{}}$ und $\overset{-}{\underset{+}{}}$, die l-Verbindung in

[1]) Heft 1 dieses Jahrgangs.
[2]) Ber. 37, 4677 [1904].

$\overset{+}{-}$ und $\overset{-}{-}$, von denen also eine dem naturellen Corydalin mit dem Schema $\overset{+}{+}$, die andere den Mesocorydalinen mit dem Schema $\overset{-}{+}$ resp. $\overset{+}{-}$, die vierte endlich dem l-Corydalin mit dem Schema $\overset{-}{-}$ entsprechen müßte. Durch Vergleichen der respektiven spezifischen Drehungsvermögen mit den bei den Corydalinen beobachteten muß dann auch für letztere die Entscheidung getroffen werden können.

Diesbezügliche Versuche sind bereits im Gange.

In zweiter Linie hat Herr Haars die verschiedenen Oxydationsprodukte, welche Dobbie und Lauder aus dem Corydalin dargestellt haben, einer Nachprüfung unterzogen, besonders, um festzustellen, ob die von diesen Forschern bezüglich der Entstehung der Metahemipinsäure gemachten Angaben Bestätigung fänden, da Martindale und auch Ziegenbein bei ihren Oxydationsversuchen nur die Orthosäure hatten isolieren können. Zugleich war es seine Aufgabe, die von den zuerst genannten Forschern dargestellte Corydinsäure und Corydilsäure auf die Richtigkeit der Formel zu prüfen. Dobbie und Lauder haben die Formeln dieser Säuren von einer der Perkin'schen Berberinformel nachgebildeten Konstitutionsformel des Dehydrocorydalins abgeleitet und nehmen daher in ihnen noch Parabindungen an. Daß dies nach meinen Arbeiten über das Berberin nicht zulässig ist, hat A. Werner in seinem in der Chemischen Zeitschrift 2, 109 [1902—1903] erschienenen Referat „Unsere Kenntnisse über die Konstitution der Alkaloide bis Juni 1902" bereits benutzt, den experimentellen Nachweis dafür zu erbringen, ist aber Herrn Haars vorbehalten geblieben. Näheres darüber ist aus der nachfolgenden Arbeit B zu ersehen.

A. Die Alkaloide der oberirdischen Teile von Corydalis cava und Corydalis solida.

Von Dr. Otto Haars.

Das zur Untersuchung verwandte Kraut von Corydalis cava stammte teilweise aus dem Botanischen Garten der Universität Marburg, wo ich es in einer Menge von 3,3 kg (getrocknet) sammeln lassen konnte, teilweise von der Firma Rump & Lehners-Hannover (9 kg) und eine weitere Menge von 9 kg hatte ich aus der Gegend von Canth bei

Breslau bezogen. Auch eine kleine Menge (0,8 kg) des Krautes von Corydalis solida wurde in den Kreis der Untersuchungen eingezogen.

Beide Pflanzen blühen im April und Mai und es sind die Kräuter zur Zeit der Blüte gesammelt worden; bei dem aus Hannover bezogenen schien jedoch, soweit sich dies an der getrockneten und zerkleinerten Droge feststellen ließ bereits teilweise die Samenreife eingetreten zu sein.

Bei einem Vorversuch mit 500 g erprobte ich die günstigsten Bedingungen, unter denen sich das Kraut verarbeiten lassen würde und fand die Methode, die ursprünglich von Alexander Ehrenberg[1]) bei der Verarbeitung der Knollen von Corydalis cava angewendet und später von Gadamer[2]) verbessert wurde, auch für das Kraut anwendbar.

Es wurden hiernach 500 g der zerkleinerten Droge in einem gläsernen Perkolator mit Alkohol erschöpft, der Alkohol abdestilliert, sodaß ein dickes, dunkelgrünes Extrakt zurückblieb. Dasselbe wurde nach und nach mit etwa der zehnfachen Menge essigsäurehaltigem Wasser versetzt. Es schieden sich nach mehrtägigem Stehen die Fette, Harze, das Chlorophyll und andere der weiteren Verarbeitung hinderliche Stoffe ab. Nachdem dieselben durch Filtration, von der wässerigen Lösung getrennt worden und nochmals mit essigsäurehaltigem Wasser ausgezogen waren, wurde die Alkaloidlösung im Scheidetrichter ammoniakalisch gemacht und mit Aether zweimal und darauf mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Aether wurde abdestilliert; nach kurzer Zeit schieden sich aus der ätherischen Lösung kleine sehr gut ausgebildete Krystalle ab. Aus der Chloroformausschüttelung konnte eine Krystallisation nicht erzielt werden. Die auf ein sehr kleines Volumen eingeengten Aether- und Chloroformausschüttelungen wurden vereinigt, zunächst mit etwas Alkohol, dann mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, wieder ammoniakalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Es gelang so nach dem Abdestillieren des Aethers noch weitere Krystallisationen zu erhalten.

Aus den angewandten 500 g Kraut erhielt ich eine Ausbeute von 3,05 g Rohalkaloiden, was einem Gehalt von 0,6 % entspricht. Zur Reinigung wurden die Alkaloide nochmals in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak im Ueberschuß versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Ich erhielt nach dem Abdestillieren des Aethers gelblich gefärbte Krystalle vom Schmp. 195—196°. Nach dem Umkrystallisieren wurden dieselben fast farblos, der Schmelzpunkt stieg auf 199°.

---

[1]) Annal. d. Chem. 277, S. 4.
[2]) Arch. d. Pharm. 240, S. 21.

Zunächst prüfte ich mit den üblichen Alkaloidreagentien und konnte folgendes Verhalten feststellen:

Konz. H_2SO_4	Konz. HNO_3	Erdmann's Reagens	Fröhde's Reagens	Vanadinschwefelsäure
erst farblos dann schwach orange beim Erwärmen violett	rotbraun.	blauviolett.	dunkelblau, später schwarz.	tief dunkelblau.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Werte:

0,2075 g Substanz gaben 0,5322 g CO_2 und 0,114 g H_2O.
0,1986 „ „ „ 7,0 ccm N bei 14° und 765 mm Druck.

Nach diesen Daten und dem beschriebenen Verhalten gegen Alkaloidreagentien, ferner nach dem ermittelten Schmelzpunkt konnte es keinem Zweifel unterliegen, daß hier das von Freund und Jesephi zuerst beschriebene und von ihnen Bulbocapnin benannte Alkaloid vorlag, dem die Formel $C_{19}H_{19}NO_4$ zukommt.

Berechnet für $C_{19}H_{19}NO_4$:	Gefunden:
C = 70,1	70,0%
H = 5,8	6,0 „
N = 4,3	4,2 „.

Zur weiteren Charakterisierung stellte ich noch das salzsaure Salz dar, das sich durch seine große Krystallisationsfähigkeit auszeichnet. Es bildet lange, weiße, seidenglänzende Nadeln, die ich erhielt beim Versetzen einer alkoholischen Auflösung der Base mit salzsäurehaltigem Wasser bis zur schwach sauren Reaktion.

Die Analyse des Salzes führte zu der Formel: $C_{19}H_{19}NO_4 \cdot HCl$.

0,3106 g lieferten 0,1254 g AgCl.

Berechnet für $C_{19}H_{19}NO_4HCl$:	Gefunden:
Cl = 9,8	9,9%.

Aus dem Kraut von Corydalis solida konnte ich in gleicher Weise Bulbocapnin isolieren.

Um entscheiden zu können, ob außer Bulbocapnin noch andere Alkaloide im Kraut von Corydalis cava enthalten seien, mußten naturgemäß größere Mengen zur Verarbeitung gelangen, da nur dann

solche Alkaloide (ev. auch das Protopin) aufgefunden werden konnten, die nur in geringerer Menge im Kraut vorkommen. In der Tat zeigte sich, als nach der oben beschriebenen Methode je 9 kg, bezogen von Rump & Lehners resp. bei Canth gesammelt, verarbeitet wurden, daß sich, nachdem schon reichliche Mengen Bulbocapnin aus den ätherischen Lösungen auskrystallisiert und gesammelt worden waren, eine kleine Menge eines Alkaloides abschied, das durch seine Unlöslichkeit in Alkohol ausgezeichnet war. Ich wurde auf dasselbe aufmerksam, als ich die dritte Krystallisation aus der ätherischen Lösung aus Alkohol umzukrystallisieren versuchte. Es hinterblieben hier grünlich braun gefärbte Krystalle, die auch durch anhaltendes Kochen nicht in Alkohol gelöst werden konnten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 223—224°. In erwärmtem Chloroform war das Alkaloid ziemlich leicht löslich, sodaß ich es aus einer Chloroform-Alkohol-Mischung umkrystallisieren konnte. Nach mehrfachem Umkrystallisieren waren die ausgeschiedenen Krystalle gelblichweiß, der Schmelzpunkt war auf 230° gestiegen.

Durch wiederholtes Ausziehen des Harzes, der fett- und chlorophyllhaltigen Bestandteile, die sich beim Aufnehmen des ursprünglichen Extraktes mit essigsäurehaltigem Wasser abgeschieden hatten, mit salzsäurehaltigem Wasser, gelang es noch eine weitere geringe Menge des bei 230° schmelzenden Alkaloides zu erhalten. Die salzsauren Auszüge wurden mit Ammoniak im Ueberschuß versetzt, mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestilliert und der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und in überschüssige 5%ige Natronlauge eingetragen. Das Bulbocapnin, als alkalilöslich, verblieb in der Lösung, während ein Teil als grauweißer, amorpher Niederschlag ausfiel. Dieser Niederschlag wurde gesammelt, wieder in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, durch Ammoniak abgeschieden und mit Aether aufgenommen. Es hinterblieben so nach dem Verdunsten des Aethers kleine, gelblich weiße Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren aus Chloroformalkohol den Schmp. 230° zeigten.

Alkaloid $C_{21}H_{21}NO_8$.

Das bei 230° schmelzende Alkaloid ist in ätzenden Alkalien unlöslich, enthält also keine Phenolhydroxylgruppen. Im Gegensatz zu allen anderen Corydalisalkaloiden dreht dieses Alkaloid den polarisierten Lichtstrahl nach links. Der Schmelzpunkt, die Linksdrehung des polarisierten Lichtstrahls weisen auf die Möglichkeit einer Identität mit Morphin hin, gegen die andererseits die Unlöslichkeit in ätzenden Alkalien sprach. Einige charakteristische Reaktionen des

Morphins zog ich zum Vergleich heran; sie überzeugten mich, daß Morphin nicht vorlag.

Wird in die Lösung des Morphins in konzentrierter Schwefelsäure eine geringe Menge basisches Wismutnitrat eingetragen, so tritt sofort eine rote bis schwarzbraune Färbung ein; das bei 230° schmelzende Alkaloid zeigte unter gleichen Bedingungen eine blauschwarze Färbung.

Fröhde's Reagens liefert mit Morphin eine charakteristische, violette Färbung, die sehr bald in Blau übergeht; das neue Alkaloid zeigte im Anfang eine grüne Farbe, die später jedoch auch in Blau überging.

Das Verhalten gegen die üblichen Alkaloidreagentien war folgendes:

Konz. H_2SO_4	Konz. HNO_3	Erdmann's Reagens	Fröhde's Reagens	Vanadinschwefelsäure
farblos.	erst farblos, dann intensiv gelb.	gelb, hellgrün, olivfarben, zuletzt schmutzig rötlich.	grün, blauschwarz, violett.	erst grün, dann schieferfarben, blau mit rötlichem Ton, vom Rande her rot.

Da leider nur eine geringe Menge des Alkaloids zur Verfügung stand — aus 18 kg trockenen Krautes konnte ich nur 1,5 g isolieren — so konnte von einer definitiven Aufstellung einer Formel nicht die Rede sein. Die Ergebnisse der Elementaranalysen stehen mit der Formel $C_{21}H_{21}NO_8$ jedenfalls nicht in Widerspruch:

0,2068 g verloren im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet nichts an Gewicht.

1. 0,2035 g gaben 0,0974 g H_2O und 0,4518 g CO_2.
2. 0,1988 „ „ 0,0912 „ „ „ 0,4394 „ „.
3. 0,1955 „ „ 5,5 ccm N bei 16° und 756 mm Druck.

Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_8$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C = 60,7	60,6	60,3%	—
H = 5,1	5,3	5,1 „	—
N = 3,4	—	—	3,3%.

Das von Hesse aus Papaver Rhoeas und Papaver somniferum isolierte Rhoeadin zeigt im Schmp. (232°) und der Molekularformel ($C_{21}H_{21}NO_6$) eine gewisse Aehnlichkeit mit dem hier beschriebenen Alkaloid, ist aber sicher nicht damit identisch, wie schon aus dem

Verhalten gegen Säuren hervorgeht. Man muß daher in dem Alkaloid ein bisher noch nicht bekanntes erblicken. Einen Namen habe ich demselben nicht gegeben, da es vorzuziehen sein wird, erst noch weiteres Material herbeizuschaffen, um feststellen zu können, zu welchen bekannten Alkaloiden das neu aufgefundene in näherer Beziehung steht und dann erst einen geeigneten Namen zu wählen.

Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens.

Sämtliche bisher aus Corydalis cava isolierten Alkaloide drehen, soweit sie optisch aktiv sind, das polarisierte Licht nach rechts, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist.

Corydalin	$[\alpha]_D = +300{,}1^0$ [1])
	$[\alpha] = +311{,}0^0$ [2]) $+ 309{,}5^0$ [2])
Corybulbin	$[\alpha]_D^{20} = +303{,}3^0$ [3])
Isocorybulbin	$[\alpha]_D^{20} = +299{,}8^0$
Corycavin	optisch inaktiv [4])
Corycavamin	$[\alpha]_D^{20} = +166{,}6^0$ [5])
Bulbocapnin	$[\alpha]_D^{20} = +237{,}1^0$ [6])
Corydin	$[\alpha]_D^{20} = +204{,}33^0$ [7])
Corytuberin	$[\alpha]_D^{20} = +282{,}65^0$ [8])

Die Linksdrehung ist also für dieses neue Alkaloid besonders charakteristisch.

0,2607 g löste ich im Pyknometer bei 20° in Chloroform, füllte zu 25 ccm auf und bestimmte das spezifische Gewicht der Lösung ($\alpha = 1{,}4824$). Im 220 mm-Rohr betrug im Laurent'schen Halbschattenapparat

$$[\alpha]_D^{20} = -3{,}67^0 \text{ (Mittel von 6 Ablesungen).}$$

Daraus berechnet sich $[\alpha]_D^{20} = -112{,}8^0$. Für Morphin wurde von Hesse [9]) $[\alpha]_D = -98{,}41^0$ ermittelt.

---

[1]) Freund und Josephi, Annal. d. Chem. 277, S. 7.
[2]) Dobbie und Lauder, Transact. of the Chem. Soc. Corydaline IV.
[3]) Gadamer und Bruns, Arch. d. Pharm. 230, S. 41.
[4]) Wagner, Inaug.-Diss., Marburg 1901.
[5]) Gadamer, Arch. d. Pharm. 240, S. 85.
[6]) Gadamer, Arch. d. Pharm. 240, S. 85.
[7]) Gadamer, Arch. d. Pharm. 240, S. 99.
[8]) Wagner, Inaug.-Diss. Marburg 1901.
[9]) Annal. d. Chem. 176, 189.

Methoxylbestimmung. Die nach dem Verfahren von Zeisel[1]) im Apparat nach Benedikt und Grüßner[2]) ausgeführte Methoxylbestimmung verlief negativ. Nach einstündigem Erhitzen zeigte die vorgelegte Silbernitratlösung nicht die geringste Trübung. Methoxylgruppen sind demnach in dem Alkaloid nicht enthalten.

Das Goldsalz des Alkaloides entsteht als flockiger, fleischfarbener Niederschlag, wenn man die salzsaure Lösung des Alkaloides mit Goldchlorid versetzt. Dasselbe ist schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, beim Erwärmen backt es harzartig zusammen und nimmt dabei eine rote Farbe an. Das Goldsalz läßt sich weder aus Wasser noch aus Alkohol umkrystallisieren, es konnte daher eine Analyse nicht ausgeführt werden.

Das Platinsalz wurde als fast weißer flockiger Niederschlag erhalten beim Versetzen einer Lösung des Alkaloides in salzsäurehaltigem Wasser mit einer filtrierten Platinchloridlösung. Beim Erwärmen ist es in Wasser löslich, scheidet sich jedoch beim Erkalten wieder flockig aus. Ein gleiches Verhalten zeigt eine alkoholische Lösung. Der Schmelzpunkt des pulverförmigen, gelblich-weißen Platinsalzes lag bei 214°.

0,1790 g über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet hinterließen beim Glühen 0,0290 g Pt.

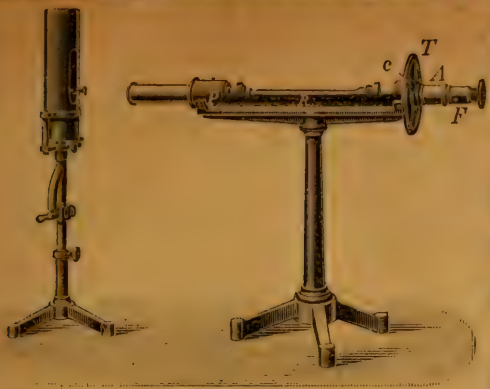
Berechnet für $(C_{21}H_{21}NO_8)_2H_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt = 15,7	16,1 %.

Auf eine weitere Darstellung von Salzen mußte ich wegen der Spärlichkeit des Materials verzichten.

---

[1]) Monatshefte f. Chem. 1885, 989.
[2]) Chem.-Ztg. 1889, 872.

(Fortsetzung folgt.)



Halbschatten-Mitscherlich zur Harnanalyse.

Polarisations-Apparate
zur Harnanalyse,
Spektroskope
zur Blutuntersuchung und andere wissenschaftliche Instrumente für
Laboratoriumsgebrauch.

Preislisten kostenlos!

Franz Schmidt & Haensch

Berlin S. 42, Prinzessinnenstr. 16

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.

Franz Klein, Cigarren-Importeur

Charlottenburg, Kantstr. 51.

Telephon 4012 u. 4347. Telephon 4012 u. 4347.

Lieferant zahlreicher Vereine

empfiehlt

abgelagerte Hamburger und Bremer Cigarren von 45—300 Mark per Mille.
Nicht Convenirendes wird umgetauscht. Probesendungen zum Kistenpreis.
Lager von echten russischen, türkischen, egyptischen Cigaretten, sowie feinsten holländischen Rauchtabaken.

Geschäftsprincip: Darbietung unübertrefflicher Qualitäten.

Einrichtungen Apotheken-

in einfacher wie reicher Ausführung

liefert

Peter Sauerwein, Tischlermeister

Berlin SW., Belle-Alliance-Strasse 84.

CHEMISCHE FABRIK COTTA

E. HEUER

COTTA-DRESDEN

empfiehlt als zuverlässigste Anaesthetica

Aether pro narcosi | **Marke E. H.**
Chloroform. puriss. |

Zu beziehen durch die Medizinal-Drogenhäuser.

Originalprodukte „Heyden"

von uns in die Medizin eingeführt:

Salicylsäure, salicylsaures Natrium, salicylsaures Wismut, Salol, Creosotal, Duotal, Xeroform, Orphol, Solveol, Itrol, Collargol, Acoin, Salocreol etc.

Neu:

Salit, billiges, reiz- und geruchloses **Einreibemittel** gegen **rheumatische Schmerzen** aller Art.

Calodal, Fleischeiweißpräparat zur **subkutanen** und **rektalen Ernährung; per os** als **Kräftigungsmittel.**

Calomelol, Unguentum Heyden,

zur Behandlung der **Syphilis. Unguentum Heyden** wird von Geheimrat *Neisser*, Breslau, als **diskreter** Ersatz für die graue Salbe empfohlen.

Novargan, das reizloseste **Antigonorrhoikum** unter den Silberpräparaten.

Wir fabrizieren in bester Qualität **Acetylsalicylsäure,** in Substanz und als leicht zerfallende Tabletten, Guajacol, Benzonaphtol, Hexamethylentetramin etc.

Verkauf durch den Gross-Drogenhandel.

Chemische Fabrik von Heyden, Radebeul-Dresden.

Caesar & Loretz, Halle a. S.,

Spezialhandlung für vegetabilische Drogen,

Pulverisir- und Schneide-Anstalt mit Dampfbetrieb.

Spezialitäten:

Ergotin Fromme,

Jungclaussen's Bandwurmmittel,

Folia Digitalis purp. titrat. pulv. $V = 5{,}0$
Tinctura Digitalis, $V = 5{,}0$
Tinctura Strophanthi, $V = 100$

mit physiologisch festgestellten, gleichmäßig dauernden Wirkungswerten, nach Dr. C. Focke, Marke C. & L.

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C., Neue Friedrichstrasse 43.

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 243. Heft 3.

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1905.

MAY 26 1905

Ausgegeben den 6. Mai 1905.

INHALT.

Seite

O. Haars, Die Alkaloide der oberirdischen Teile von Corydalis cava und Corydalis solida (Schluß) 161

Derselbe, Untersuchungen über die Konstitution des Corydalins 165

Ed. Schaer, Ueber den Einfluß alkalischer Substanzen auf Vorgänge der spontanen Oxydation 198

A. Hellström, Ueber einen weißen Perubalsam 218

P. Echtermeyer, Ueber das ätherische Oel von Achillea nobilis 238

Eingegangene Beiträge.

G. Goldschmiedt, Ueber Kondensationsprodukte der o-Aldehydokarbonsäuren.

C. Thomae, Ueber Keton-Ammoniakverbindungen.

Derselbe, Methyläthylketonammoniak.

A. Kircher, Ueber die mydriatisch wirkenden Alkaloide einiger Daturaarten.

J. Feldhaus, Quantitative Untersuchungen über die Alkaloidverteilung in den Organen von Datura Stramonium.

(Geschlossen den 29. IV. 1905.)

SANATOGEN

wirksamstes nervenstärkendes Kräftigungsmittel.

Von mehr als 2000 Aerzten aller Culturländer erprobt und

glänzend begutachtet.

Literatur auf Wunsch gratis und franco von Bauer & Cie., Berlin S.W. 48.

Anzeigen.

1/1 Seite zum Preise von M 50.—; 1/2 Seite zum Preise von M 30.—; 1/4 Seite zum Preise von M 20.—; 1/8 Seite zum Preise von M 10.—. Die Grundschrift ist Petit. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 4200 — M 10.—. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Alkaloid $C_{21}H_{23}NO_7$.

Bei der weiteren Verarbeitung der alkoholischen Mutterlaugen, aus denen also Bulbocapnin und jenes eben beschriebene bei 230° schmelzende Alkaloid isoliert waren, konnte ich die Anwesenheit noch eines anderen Alkaloides feststellen, das bisher auch nicht in den Knollen von Corydalis cava gefunden worden ist.

Die Laugen wurden mit Salzsäure sorgfältig neutralisiert, der Alkohol verdunstet und jetzt die Lösung mit Rhodanammonium gefällt bis auf weiteren Zusatz kein Niederschlag mehr entstand. Der Niederschlag war harzig, schmierig und setzte sich sehr bald fest am Boden und Wandungen des Gefäßes an, während die überstehende Flüssigkeit sich klärte. Sie wurde abgegossen und durch Alkohol ersetzt. Nach Verlauf von mehreren Tagen wurde ein Teil des Niederschlages krystallinisch, während ein anderer Teil in Lösung gegangen war. Diese krystallinischen Rhodanbasen wurden gesammelt, mit konzentrierter alkoholischer Ammoniakflüssigkeit zerlegt, mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Aethers und dem Umkrystallisieren des Rückstandes aus Alkohol ergab sich durch Bestimmung des Schmelzpunktes, der zu 199° gefunden wurde, daß dieser Teil noch aus Bulbocapnin bestand.

Die amorphen Rhodanbasen, die in Alkohol löslich waren, wurden nach möglichster Entfernung des Alkohols durch Ammoniak zerlegt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Alkaloidlösung wurde mit salzsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt, sodaß die Alkaloide aus dem Aether jetzt als salzsaure Salze in die wässerige Flüssigkeit gingen. Durch Zusatz von Ammoniak wurden die freien Basen wieder abgeschieden und mit Aether aufgenommen. Bei der weiteren Verarbeitung hat sich das Verfahren der partiellen Sättigung als sehr brauchbar erwiesen. Durch einen Vorversuch hatte ich gefunden, daß in 10 g der ätherischen Lösung 0,6 g Alkaloid enthalten waren. In 160,0 vorhandener waren demnach 9,6 g Alkaloid. Als mittleres Molekulargewicht der Alkaloide nahm ich 360 an. Daraus berechnet sich, daß 26,6 ccm $^n/_1$ Salzsäure zur Sättigung genügen würden. Ich schüttelte nun die Gesamtmenge der ätherischen Lösung mit je 5 ccm $^n/_1$ Salzsäure sechsmal aus, trennte sorgfältigst und überließ die salzsauren Lösungen der Krystallisation. Die erste bis dritte Fraktion hatte eine dunkelgrüne Farbe, die allmählich in den letzten Fraktionen in eine dunkelrotbraune überging. Aus Fraktion 1—3 schieden sich sehr bald rosettenförmig angeordnete, seidenglänzende Krystalle aus, die, wie beim Zerlegen durch Ammoniak und Ausschütteln mit Aether festgestellt wurde, aus salzsaurem Bulbocapnin bestanden. Die freie Base schmolz bei 199°.

Beim Zerlegen der Fraktionen fünf und sechs erhielt ich eine Krystallisation, welche den Schmp. 135° zeigte, und ich glaubte annehmen zu dürfen, daß hier das in den Knollen so reichlich vorkommende Corydalin (Schmp. 134,5°) vorläge. Diese Annahme erwies sich jedoch als irrig. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem die Base sehr leicht löslich ist, stieg der Schmelzpunkt auf 137,5°. Aus Alkohol krystallisiert sie in durchsichtigen

stark lichtbrechenden, rechteckigen Prismen, die häufig zu Rosetten angeordnet sind. Die Ausbeute betrug 0,5 g.

Dann dachte ich an die Möglichkeit einer Identität mit dem Chelidonin, dessen Schmelzpunkt bei 136° liegt, zumal ich fand, daß es die Eigenschaft der Triboluminescenz mit dem Chelidonin gemeinsam hat, die von J. O. Schlotterbeck und H. C. Watkins[1]) bei jener Base beobachtet wurde. Beim Reiben der Krystalle mit einem Glasstab an den Wandungen eines Reagensglases konnte ich im dunklen Zimmer deutlich das Umhersprühen vieler blauweißer Fünkchen beobachten. Allein die Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens, die Elementaranalyse, ferner die Gegenwart zweier Methoxylgruppen neben einer Methylimidgruppe in dem vorliegenden Alkaloid bewiesen die Verschiedenheit vom Chelidonin auf das deutlichste.

Den üblichen Alkaloidreagentien gegenüber zeigte es folgendes Verhalten:

Konz. H_2SO_4	Konz. HNO_3	Fröhde's Reagens	Erdmann's Reagens	Vanadinschwefelsäure
bräunlich, sehr bald kirschrot, zuletzt violett.	rotbraun.	kornblumblau, das allmählich eine schmutzige Farbe annimmt.	dunkelblau, grün, olivenfarben, vom Rand her rötlich.	hellblau, blaugrün, grün, zuletzt schmutzig grün.

Bestimmung des spezifischen Drehungsvermögens.

0,4425 g löste ich im Pyknometer in Alkohol und füllte bei 20° zu 25 ccm auf.

Die Drehung betrug: $[\alpha]_D^{20} = +3{,}77°$.

Daraus berechnet sich: $[\alpha]_D^{20} = +96{,}8°$.

Zum Vergleich zog ich das optische Drehungsvermögen des Chelidonins heran, das ja in Bezug auf den Schmelzpunkt und die Eigenschaft der Triboluminescenz mit dem vorliegenden Alkaloid große Aehnlichkeit zeigte. Ich fand dafür folgenden Wert:

0,4425 g Chelidonin wurden in 25 ccm Alkohol gelöst.

Die Drehung betrug: $[\alpha]_D^{20} = +4{,}50°$.

Folglich: $[\alpha]_D^{20} = +115{,}5°$.

Dieser Wert stimmt mit dem von Wintgen[2]) für das Chelidonin angegebenen

$$[\alpha]_D^{20} = +115{,}24°$$

[1]) Ber. 35, S. 10 u. 11.

[2]) Arch. d. Pharm. 1901, 446.

gut überein und zeigt zugleich die Verschiedenheit des bei 137,5° schmelzenden Alkaloides vom Chelidonin in Bezug auf das spezifische Drehungsvermögen.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Werte:

1. 0,1823 g gaben 0,1047 g H_2O und 0,4190 g CO_2.
2. 0,1840 g gaben 6,0 ccm N bei 15° und 748 mm Druck.

Gefunden:
C = 62,7%
H = 6,4 „
N = 3,7 „.

Die Werte passen zu der Formel

$C_{21}H_{23}NO_7$:	oder	$C_{21}H_{25}NO_7$:
C = 62,8		62,5%
H = 5,8		6,2 „
N = 3,5		3,5 „.

Methoxylbestimmung nach Zeisel. Die nach Zeisel im Apparat nach Benedikt und Grüßner ausgeführte Methoxylbestimmung führte zu keinem Resultat, welches mit den obigen Analysen in Einklang zu bringen gewesen wäre.

0,1210 g gaben 0,1816 g AgJ.

Berechnet für		Gefunden:
$C_{21}H_{25}NO_7$:	$C_{21}H_{23}NO_7$:	
$2\,OCH_3$ = 15,4	15,5%	19,8%.
$3\,OCH_3$ = 23,1	23,2 „	

Daß die Methode von Zeisel in gewissen Fällen im Stich läßt, ist von verschiedenen Autoren beobachtet worden, so hat Pommerehne[1]) festgestellt, gelegentlich seiner Untersuchungen über das Damascenin, daß nach dem Verfahren von Zeisel je nach der Dauer des Erhitzens mit starker Jodwasserstoffsäure verschiedene Werte für Methoxyl erhalten werden. Während er in seiner ersten Veröffentlichung für das Damascenin zwei Methoxylgruppen annimmt, kommt er später zu dem Schluß, daß nur eine Methoxylgruppe vorliegt. Im ersten Falle hatte er 4 Stunden, im letzteren $1^1/_2$ Stunden erhitzt. Dieser Punkt ist neuerdings von O. Keller[2]) dahin klargestellt worden, daß im Damascenin eine OCH_3-Gruppe und eine NCH_3-Gruppe enthalten ist. Aus den Angaben von Pommerehne geht also hervor, daß eine teilweise Abspaltung der NCH_3-Gruppe bereits bei längerem Erhitzen nach der Zeisel'schen Methode erfolgt.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 237, 480.
[2]) Arch. d. Pharm. 238, 546. Apoth.-Ztg. 1903, 684.

Beim Oxyacanthin hat Pommerehne gleiche Beobachtungen gemacht; er erhielt hier nach dem Zeisel'schen Verfahren Werte, die zwischen den für 1 und 2 Methoxylgruppen berechneten lagen.

Goldschmiedt[1]) und Hönigschmid[2]) berichteten von dem Methylbetain der Chinolinsäure und Papaverinsäure, daß ein bedeutender Teil des an Stickstoff gebundenen Methyls durch siedende Jodwasserstoffsäure nach dem Zeisel'schen Verfahren abgespalten wird.

Diese Tatsachen legten daher in meinem Falle die Annahme nahe, daß in dem Alkaloid neben zwei Methoxylgruppen eine Methylimidgruppe vorliegen möchte. Herzig und Meyer[3]) haben eine Methode ausgearbeitet, welche unter Anlehnung an die Zeisel'sche Methoxylbestimmung eine quantitative Bestimmung der Methylimidgruppen bei den Methoxylgruppen ermöglicht. Die nach jenen Angaben ausgeführte Bestimmung lieferte folgende Werte:

0,1630 g gaben bei der Zersetzung im Glyzerinbade 0,1972 g AgJ.

Berechnet für 2 Methoxylgruppen:		Gefunden:
in $C_{21}H_{25}NO_7$	in $C_{21}H_{23}NO_7$	
$OCH_3 = 15{,}36$	15,46	15,97 %.

Bei der Zersetzung im Sandbade wurden aus der vorgelegten Silbernitratlösung noch 0,1048 g AgJ abgeschieden.

Berechnet für 1 CH_3-Gruppe:		Gefunden:
in $C_{21}H_{25}NO_7$	in $C_{21}H_{23}NO_7$	
$CH_3 = 3{,}72$	3,73	4,1 %.

Das vorliegende Alkaloid enthält also zwei Methoxyl- und eine Methylimidgruppe.

In letzter Zeit hat G. Heyl[4]) aus Dicentra formosa ein Alkaloid isoliert, welches in Bezug auf den Schmelzpunkt (142°) und die auch

---

[1]) Arch. d. Pharm. 233, 152.

[2]) Ber. 1903, 1853.

[3]) Ehe ich an die mir neue Methode der Bestimmung der Methylimidgruppe heranging und dieselbe bei dem mir in geringer Menge zur Verfügung stehenden Material anwandte, studierte ich sie zunächst an anderen leichter zugänglichen Alkaloiden: dem Bulbocapnin und Chelidonin. Beide sind von Herzig und Meyer schon untersucht; meine Resultate dienen also nur zur Bestätigung:

Bulbocapnin: 0,1935 g Substanz gaben 0,1358 g O—AgJ u. 0,139 N—AgJ.

Berechnet für:	Gefunden:
$O—CH_3 = 4{,}61$	4,5 %
$N—CH_3 = 4{,}61$	3,8 „.

Chelidonin: 0,2896 g Substanz gaben 0,1986 g N—AgJ.

Berechnet für:	Gefunden:
$N—CH_3 = 4{,}0$	3,8 %.

[4]) Arch. d. Pharm. 241, 317—318.

dort beobachtete Eigenschaft der Triboluminescenz mit dem hier beschriebenen Alkaloid aus Corydalis cava eine gewisse Aehnlichkeit aufweist. Da jedoch die bisher von ihm veröffentlichten Farbreaktionen eine große Verschiedenheit von den von mir bei dem Alkaloid $C_{21}H_{23}NO_7$ festgestellten aufweisen und Analysen noch nicht ausgeführt wurden, so ist eine Identität beider Alkaloide nicht wahrscheinlich, jedenfalls aber jetzt noch nicht festzustellen.

Das bei 137,5° schmelzende Alkaloid zeigt in seiner Zusammensetzung eine gewisse Aehnlichkeit mit dem bei 132° schmelzenden Hydrastin; diesem kommt die Formel $C_{21}H_{21}NO_6$ zu, jenem habe ich die Formel $C_{21}H_{23}NO_7$ zugesprochen. Beide Alkaloide enthalten zwei OCH_3-Gruppen und eine NCH_3-Gruppe.

Auch für das Alkaloid $C_{21}H_{23}NO_7$ habe ich aus den oben angeführten Gründen zur Zeit noch keinen Namen gewählt. Die Versuche werden fortgesetzt.

Zusammenstellung der Resultate:

1. Das Kraut von Corydalis cava enthält außer amorphen Basen von den bekannten Corydalisalkaloiden nur Bulbocapnin und zwei bisher nicht aufgefundene $C_{21}H_{21}NO_8$ und $C_{21}H_{23}NO_7$.

2. Protopin hat sich auch im Kraute von Corydalis cava nicht auffinden lassen.

B. Untersuchungen über die Konstitution des Corydalins.

Von Dr. Otto Haars.

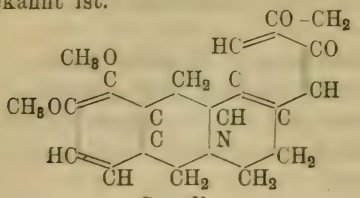
Das Corydalin gehört zu den wenigen Alkaloiden, deren Konstitution als ziemlich genau erforscht gelten kann. Freund und Josephi, ferner Ziegenbein hatten während der neunziger Jahre die Molekularformel zu $C_{22}H_{27}NO_4$ endgültig festgelegt und dadurch bewiesen, daß frühere Autoren, die über das Corydalin gearbeitet hatten, stets Basengemische, nie aber das reine Corydalin analysiert hatten.

Wenn nun heute die Konstitution des Corydalins bereits als feststehend angenommen werden darf, so gebührt das Verdienst der Erforschung der Strukturformel den englischen Chemikern Dobbie und Lauder[1]), die auf rein chemischem Wege ihr Ziel erreichten, andererseits J. Gadamer[2]), der auf Grund physikalisch-chemischer Beobachtungen zu denselben Schlüssen gelangte wie Dobbie und

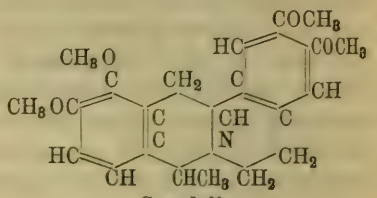
[1]) Transact. of the Chem. Soc. 1894 Corydaline Part III, 1897 Corydaline Part IV, 1899 Corydaline Part VI, 1902 Corydaline Part VII.

[2]) Gadamer, Arch. d. Pharm. 240, 43 u. f.

Lauder. Wesentlich erleichtert wurde diesen Forschern die Arbeit, da von E. Schmidt und seinen Schülern sehr bald erkannt war, daß in dem Corydalin ein Alkaloid vorliegt, welches zu dem Canadin und damit zum Berberin in sehr naher Beziehung steht, deren Konstitution durch die Arbeiten von Perkin jr., E. Schmidt und J. Gadamer bekannt ist.



Canadin
$C_{21}H_{21}NO_4$



Corydalin
$C_{22}H_{27}NO_4$

Für diese Beziehungen sprach hauptsächlich die Tatsache, daß das Corydalin selbst farblos, durch Oxydation mit Jod in alkoholischer Lösung in die um 4 Wasserstoffatome ärmere, gelb gefärbte Base Dehydrocorydalin übergeführt werden konnte, eine Eigenschaft, die ganz in Uebereinstimmung mit dem Verhalten des Canadins stand, das durch E. Schmidt unter gleichen Bedingungen in Berberin verwandelt worden war.

$$\underset{\text{Canadin}}{C_{20}H_{21}NO_4} + 4\,J = \underset{\text{Berberinjodid}}{C_{20}H_{18}NO_4 \cdot J} + 3\,HJ$$

$$\underset{\text{Corydalin}}{C_{22}H_{27}NO_4} + 4\,J = \underset{\text{Dehydrocorydalinjodid.}}{C_{22}H_{24}NO_4 \cdot J} + 3\,HJ$$

In Erkenntnis dieser Tatsachen gelangten Dobbie und Lauder durch geschickt ausgeführte Oxydation zu einer Reihe von Körpern, welche den Abbau des Corydalins deutlich veranschaulichen und die von ihnen aufgestellte Konstitutionsformel beweisen. Das folgende von ihnen[1]) aufgestellte Schema soll hier zur Uebersicht wiedergegeben werden.

Corydalin

Oxydation mit $KMnO_4$ | Oxydation mit verd. HNO_3 → Dehydrocorydalin

Corydaldin | Hemipinsäure | m-Hemipinsäure

Oxydation mit $KMnO_4$ → m-Hemipinsäure

(Oxalsäure) Corydinsäure, Methylpyridintrikarbonsäure

Oxydation mit $KMnO_4$

Corydilsäure | m-Hemipinsäure | Methylpyridintrikarbonsäure

Oxydation mit $KMnO_4$ → m-Hemipinsäure Methylpyridintrikarbonsäure

Oxydation mit $KMnO_4$ → Pyridintetrakarbonsäure

[1]) Transact. of the Chem. Soc. 1902, S. 147.

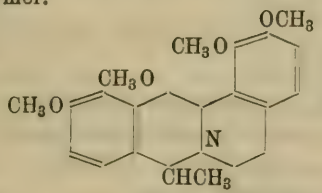
Während Dobbie und Lauder früher unter den Oxydationsprodukten eine Corydalinsäure genannte Substanz aufführten, deren Existenz jedoch durch die Nachprüfungen Martindale's in Frage gestellt wurde, haben sie dieselbe jetzt fallen gelassen. Martindale[1]) hatte bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat stets nur Hemipinsäure erhalten und keine stickstoffhaltige Säure — der Corydalinsäure war die Formel $C_{11}H_5N_3(OCH_3)_4(COOH)_4$ zugesprochen worden.

Martindale äußert daher die Ansicht, daß die von Dobbie und Lauder als Corydalinsäure bezeichnete Substanz aus einem Gemisch von Hemipinsäure und einer kleinen Menge stickstoffhaltiger Substanz bestanden habe.

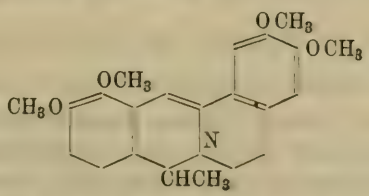
In einer späteren Veröffentlichung gegen Dobbie und Lauder zu, daß die fragliche Corydalinsäure aus einem schwer löslichen übersauren Ammonsalz der Hemipinsäure bestanden habe von der Formel:

$$C_{10}H_{10}H_6 \cdot C_{10}H_9O_6 \cdot NH_4 + 3H_2O.$$

Dobbie und Lauder führen unter ihren Oxydationsprodukten neben der o-Hemipinsäure auch die m-Hemipinsäure auf. Martindale und Ziegenbein[2]) haben nur o-Hemipinsäure bei ihren Oxydationen erhalten. Für die Konstitutionsformel des Corydalins ist die Entscheidung, ob beide Hemipinsäuren entstehen von Wichtigkeit. Nimmt man nur o-Hemipinsäure unter den Oxydationsprodukten an, so kommt man zu folgender Formel:



Sind dagegen beide Hemipinsäuren unter den Oxydationsprodukten, so ändert sich die Formel in dieser Weise:



Diese Frage bedurfte daher einer Entscheidung. Auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Gadamer habe ich es unternommen,

[1]) Inaug.-Diss. Marburg 1898.
[2]) Inaug.-Diss. Marburg 1896.

die von Dobbie und Lauder durchgeführten Oxydationen des Corydalins nachzuprüfen. Auf die Abweichungen, die sich dabei in einzelnen Punkten ergeben haben, werde ich am Schlusse der Arbeit eingehen.

Darstellung der Alkaloide aus den Knollen von Corydalis cava.

Auf die Darstellung der Alkaloide soll hier nicht näher eingegangen werden; es wurde im allgemeinen das von J. Gadamer[1]) angegebene Verfahren eingehalten. Dabei hat sich nun ergeben, daß dieses Verfahren in der Tat viel höhere Ausbeuten gibt, als die früher übliche Methode, und daß die niedrigeren der früheren Autoren nicht auf den niedrigeren Gehalt des Ausgangsmaterials zurückzuführen sind. Der Liebenswürdigkeit meines verehrten Lehrers, Herrn Geheimrat Schmidt, verdanke ich nämlich einen kleineren Posten Corydalisknollen, die nachweislich mindestens 10 Jahre alt waren, also etwa aus der Zeit der Arbeiten Ziegenbeins stammten. Bei ihrer Verarbeitung erhielt ich aus 3,65 kg 50,5 g krystallisierte Alkaloide, 103 g durch Rhodanammonium gefällte Basen, von denen nach dem Gadamerschen Verfahren 31 g krystallisiert erhalten werden konnten, also insgesamt 4,2 %, während Ziegenbein, Martindale und Wagner nur je etwa 1 % isoliert hatten.

Bei frisch bezogener Handelsware stellte sich die Ausbeute allerdings noch etwas günstiger:

10 kg gaben 278 g krystallisierte Alkaloide
98 „ durch Rhodanammonium abgeschieden krystallisierte Alkaloide,
116 „ amorphe Basen,

also insgesamt 492 g oder 4,9 %.

A. Oxydation des Corydalins mit alkoholischer Jodlösung.

Dehydrocorydalin (freie Base).

Zunächst habe ich die Oxydationsprodukte des Corydalins, welche Dobbie und Marsden[2]) mit verdünnter Salpetersäure erhalten haben, verfolgt. Das erste ist das Dehydrocorydalin. Diese Base ist zuerst von Ziegenbein[3]) bei der Oxydation des Corydalins mit alkoholischer

[1]) Dieses Archiv 240, 21 [1902].
[2]) Transaction. of the Chem. Soc. 1897.
[3]) Arch. d. Pharm. 234, 19.

Jodlösung erhalten und von ihm in ihren salzartigen Verbindungen beschrieben worden.

Versuche, die freie Base zu isolieren, haben beide Forscher angestellt, mit mehr oder weniger Erfolg. Ziegenbein ging den Angaben Gazes[1]) über die Darstellung des freien Berberins folgend, von der Acetonverbindung aus und kochte dieselbe mit Chloroform und absolutem Alkohol am Rückflußkühler. Er erhielt auch kleine gelbe Krystalle, deren Zusammensetzung er jedoch nicht ermittelte, die aber entsprechend dem Berberin[2]) aus Acetonberberin aus salzsaurem Dehydrocorydalin bestanden haben werden.

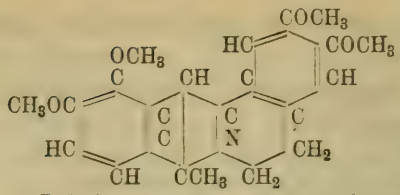
Dobbie und Marsden gingen von ihrem Nitrat aus, behandelten dieses mit Natriumhydroxyd, extrahierten mit Chloroform, verjagten das Chloroform, lösten den Rückstand in viel heißem Alkohol, ließen denselben freiwillig verdunsten und haben nach der Aufnahme mit Wasser glänzende, gelbe, prismatische Krystalle vom Schmp. 118 bis 120° erhalten. Sie erteilen der freien Base auf Grund ihrer Analyse die Formel $C_{22}H_{23}NO_4 + 4\,H_2O$.

Nach meinen Versuchen zur Darstellung der freien Base und nach den dabei gemachten Erfahrungen kann der Körper, den Dobbie und Marsden isoliert haben, nicht das Dehydrocorydalin gewesen sein, denn schon die Anwesenheit geringer Spuren von Feuchtigkeit, ja der Zutritt der atmosphärischen Luft bewirken eine Zersetzung und Bräunung der freien Base, sowie durch Aufnahme von Kohlensäure Bildung des Karbonates, denn das Dehydrocorydalin, welches dem Berberin sehr nahe steht, ist wie dieses eine quartäre Ammoniumbase, welche ebenfalls als Pseudoammoniumbase auftreten kann, und nicht, wie Dobbie und Marsden annehmen, eine tertiäre. Dobbie und Marsden haben für das Dehydrocorydalin eine der Perkinschen Berberinformel nachgebildete Konstitutionsformel aufgestellt und nehmen dementsprechend auch darin eine Parabindung an, und ebenso in den bei weiterer Oxydation daraus entstehenden Säuren, der Corydinsäure und der Corydilsäure, während man nach den neuesten Veröffentlichungen Gadamers über das Berberin (siehe Heft 1 dieses Archivs 1905) das Dehydrocorydalin in seinen Salzen und in wässeriger Lösung als echte quartäre Ammoniumbase ansehen muß; dem freien isolierten Dehydrocorydalin, der Pseudobase, aber entweder eine Keton- oder Karbinolformel zuerteilen muß. Die nachstehenden Formelbilder geben dazu die erforderliche Erläuterung:

---

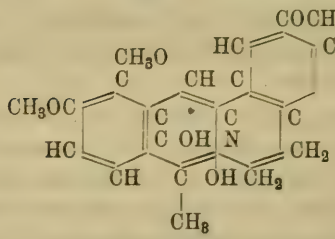
[1]) Arch. d. Pharm. 1890, 609.

[2]) Gordin, Arch. d. Pharm. 1901, 626.



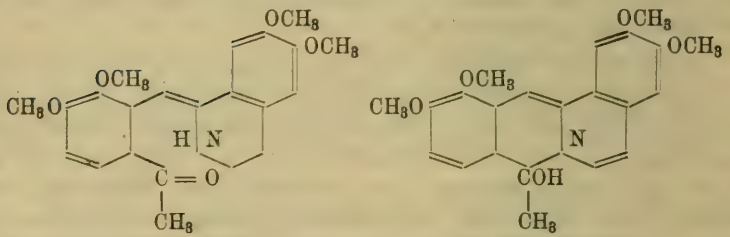
$= C_{22}H_{23}NO_4$

Dehydrocorydalin nach Dobbie und Marsden



$= C_{22}H_{25}NO_5$

Dehydrocorydalin (Ammoniumbase).



Pseudoammoniumbase.

Dem Dehydrocorydalin kommt hiernach die Formel $C_{22}H_{25}NO_5$, nicht wie Dobbie und Lauder angeben $C_{22}H_{23}NO_4$ zu; die Richtigkeit konnte durch die Elementaranalyse bestätigt werden.

Darstellung der freien Base.

Der Darstellung der freien Base stellen sich wegen der großen Empfindlichkeit gewisse Schwierigkeiten entgegen. Bei den ersten Versuchen gelang es nicht zu dem gewünschten Körper zu gelangen, erst nachdem die Versuchsbedingungen anders gestaltet worden waren, konnte von einem Erfolg die Rede sein. Als Ausgangsmaterial diente das schwefelsaure Dehydrocorydalin, welches man aus dem Jodid durch Umsetzen mit Silbersulfat unter Zusatz von Schwefelsäure leicht erhalten kann. Seine wässerige Lösung wurde in einem Scheidetrichter mit 50%iger Kalilauge versetzt und die ausgeschiedene freie Base mit über Natrium destilliertem Aether ausgeschüttelt. Die ätherische

Lösung wurde sofort getrennt und einige Stunden in einem verschlossenen Gefäß mit festem Alkali in Berührung gelassen, dann in ein Gefäß filtriert, aus dem der Aether im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abdestilliert werden konnte; die zutretende Luft wurde durch Leiten über Natronkalk von Kohlensäure befreit. Als der Aether auf etwa ein Drittel abdestilliert war, schied sich aus der blaßgelblichen Lösung ein gelblich weißer, krystallinischer Körper aus. Zur Beschleunigung der Abscheidung wurde dann die Lösung in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz stark abgekühlt. Die Base wurde alsbald gesammelt und im Vakuumexsiccator über festem Natriumhydroxyd getrocknet.

Nur unter Einhaltung dieser Bedingungen ist es gelungen, die freie Base in analysenreiner Form zu erhalten. Destilliert man den Aether aus dem Wasserbade ab, oder läßt an der Luft freiwillig verdunsten, so scheidet sich sehr bald das flockige kohlensaure Salz ab. Befreit man die ätherische Lösung nicht sorgfältig von jeder Spur Wasser, so scheidet sich die Base als dunkelbraunes Pulver ab. Das freie Dehydrocorydalin bildet, so dargestellt, einen gelblichweißen Körper, der bei 112—113° unter Aufschäumen schmilzt. (Dobbie und Marsden 118—120°).

Die Elementaranalyse lieferte folgende Werte:

1. 0,2158 g Substanz 0,1327 g H_2O und 0,5431 g CO_2.
2. 0,1952 „ „ 0,1155 „ „ „ 0,4906 „.

Berechnet für $C_{22}H_{25}NO_5$:	Gefunden: 1.	2.
C = 68,9	68,6	68,5 %
H = 6,6	6,9	6,6 „.

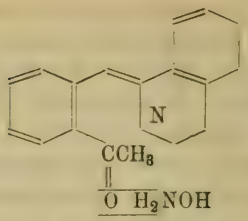
Es wurden dann weitere Versuche angestellt, um die Ketonnatur des ψ-Dehydrocorydalins in ähnlicher Weise zu ermitteln, wie es Gadamer in der oben zitierten Arbeit für das Berberin getan hat.

Dehydrocorydalinoxim.

Bekanntlich wird durch die Bildung eines Oxims der Aldehyd- resp. Ketoncharakter einer Verbindung bewiesen, das doppelt gebundene Sauerstoffatom wird aus dem Molekül unter Ersetzung durch die NOH-Gruppe eliminiert, was folgende allgemeine Gleichung zum Ausdruck bringt:

$$R_2C:O + H_2NOH = R_2C:NOH + H_2O.$$

Beim Dehydrocorydalin würde sich der Vorgang durch folgende Formel veranschaulichen lassen:



Den Versuch führte ich in folgender Weise aus. Ich stellte mir zunächst eine alkoholisch-ätherische Lösung von freiem Hydroxylamin dar.

2,2 g Hydroxylaminchlorhydrat rieb ich in einer Porzellanschale mit 4,6 g krystallisiertem Natriumkarbonat zusammen. Die Masse verflüssigte sich sehr bald. Nachdem ich 20 ccm absoluten Alkohol hinzugefügt hatte, erwärmte ich gelinde auf dem Wasserbade, um das Kohlensäureanhydrid zu verjagen und spülte die Lösung mit absolutem Aether in ein 110 ccm-Kölbchen, das ich bis zur Marke nach dem Erkalten auffüllte. Inzwischen hatte ich 2,0 g saures schwefelsaures Dehydrocorydalin in Wasser gelöst, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit absolutem Aether ausgeschüttelt.

20 ccm der ätherischen Hydroxylaminlösung wurden dann mit der ätherischen Lösung der freien Base in einem Becherglase vereinigt und einige Tage sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit hatten sich am Boden des Gefäßes hell bis orangegelbe, spröde, leicht zerreibliche Krystalle von übereinander gewachsenen Rhomboedern gebildet in einer Menge von 0,74 g. Die Verbindung schmolz bei 165° unter Aufschäumen. Bemerkt sei noch, daß verschiedene unter anscheinend den gleichen Bedingungen angestellte Versuche negativ verlaufen sind. Daß aber hier tatsächlich das Oxim des Dehydrocorydalins vorlag, beweist die Analyse:

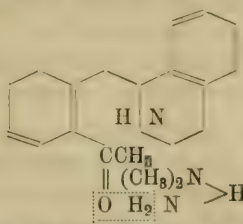
0,1512 g Substanz 0,0910 g H_2O und 0,3662 g CO_2.
0,1634 g Substanz 10,4 ccm N bei 20° und 749 mm Druck.

Berechnet für $C_{22}H_{26}N_2O_5$:	Gefunden:
C = 66,3	66,1 %
H = 6,6	6,7 „
N = 7,0	7,1 „.

Kondensationsprodukt des Dehydrocorydalins mit Dimethylparaphenylendiamin.

Da durch die Bildung eines Oxims die Ketonformel für das ψ-Dehydrocorydalin wahrscheinlich gemacht worden, wurde auch versucht, ein Kondensationsprodukt mit Paraamidodimethylanilin dar-

zustellen. Dessen Bildung war um so leichter zu erwarten im Sinne nachstehender Gleichung, als beide Körper in ätherischer Lösung leicht zusammengebracht werden konnten:



$$C_{22}H_{25}NO_5 + C_8H_{12}N_2 = C_{30}H_{35}N_3O_4 + H_2O.$$

Zur Darstellung der freien Base Paraamidodimethylanilin stellte ich zunächst nach dem Vorbilde von C. Wurster[1]) das Zinndoppelsalz derselben dar. Dasselbe ist in gut ausgebildeten an der Luft haltbaren Krystallen leicht zu erhalten, wenn man eine Lösung des salzsauren Paraamidodimethylanilins mit Zinnchlorür und Salzsäure versetzt und die bräunlich gefärbte Lösung mit etwas Tierkohle entfärbt. Nach dem Eindampfen der Lösung scheidet sich das Zinndoppelsalz in wohl ausgebildeten Krystallen in fast theoretischer Ausbeute ab. Das feinverteilte Zinndoppelsalz wurde durch starke Natronlauge zerlegt und die freie Base mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde filtriert und mit einer ätherischen Lösung des Dehydrocorydalins, die ich durch Zerlegung des sauren schwefelsauren Salzes mit starker Natronlauge hergestellt hatte, vereinigt. Der Aether wurde bis auf ein kleines Volumen abdestilliert und der Rest der Lösung in einem kleinen Becherglas, das mit einem Uhrglas bedeckt wurde, der Krystallisation überlassen. Es schied sich sehr bald ein gelber flockiger Körper ab, der beim Betrachten mit der Lupe deutliche krystallinische Nädelchen erkennen ließ, aber auch eine geringe Menge eines derben, gelbbraun gefärbten Körpers hatte sich gebildet. Ich sammelte das Reaktionsprodukt auf einem Tonteller und las die gelbbraun gefärbten warzenförmigen Krystalle sorgfältig aus. Der Schmelzpunkt war kein scharfer, bei 120° fingen sie an zu sintern und waren bei 130° zu einer rotbraunen Flüssigkeit geschmolzen. Ob sich der erwartete Körper gebildet hatte, darüber konnte eine Stickstoffbestimmung leicht eine Entscheidung herbeiführen:

0,0885 g Substanz 7,0 ccm N bei 17° und 749 mm Druck.

Berechnet für $C_{30}H_{35}N_3O_4$:	Gefunden:
N = 8,4	8,9%.

[1]) Ber. 12, 1, S. 523.

Hiernach kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, daß das Dehydrocorydalin tatsächlich in der oben beschriebenen Weise mit dem Dimethylparaphenylendiamin reagiert hat und so für die Ketoformel des Dehydrocorydalins ein weiterer Beweis erbracht ist.

Versuche zur Spaltung der optisch-inaktiven Corydaline in ihre Komponenten.

Bei der Reduktion des Dehydrocorydalins entstehen, wie J. Gadamer mit H. Wagner[1]) beobachtet haben, bisweilen zwei inaktive Basen, die mit dem naturellen Corydalin isomer sind, eines, das normale, vom Schmp. 135° und ein zweites, nur in einzelnen Fällen erhaltenes, vom Schmp. 158—159°. Die Versuche, diese inaktiven Corydaline in ihre optisch aktiven Komponenten zu spalten, haben nur bei dem letzteren insoweit einen Erfolg gehabt, als es Gadamer gelungen ist, mit Hilfe von Bromkampfersulfosäure zwei Salze zu erhalten, von denen das eine mit Ammoniak zerlegt und Chloroform ausgeschüttelt eine rechtsdrehende, das andere eine linksdrehende gab. Zur Reindarstellung der optisch aktiven Komponenten erschien das Material zu gering. Es war daher meine nächste Aufgabe die Bedingungen aufzusuchen, unter denen das inaktive Alkaloid vom Schmp. 158—159° gebildet wird. Es ist mir das aber nicht gelungen, obwohl ich gewiß zwanzig verschiedene Versuche ausgeführt und dabei die Bedingungen so variiert habe, als es nur möglich erscheint. Diese Frage ist also noch offen. Ich habe aber mit dem vorhandenen nicht einmal ganz reinen Material (1,55 g) versucht, die Spaltung durchzuführen und die optisch aktiven Basen selbst zu isolieren.

Spaltung des inaktiven Corydalins vom Schmp. 158—159°.

Die obigen 1,55 g löste ich in der berechneten Menge $^n/_1$ Salzsäure (4,2 ccm) auf, verdünnte mit Wasser und fügte 1,4 g bromkampfersulfosaures Ammon, in 20 g Wasser gelöst, hinzu. Es fiel ein weißer Niederschlag, der sich jedoch beim Erwärmen löste, gleichzeitig entstand eine geringe ölige Abscheidung, welche fest an den Wandungen des Gefäßes haftete; als diese mit Alkohol aufgenommen wurde, verwandelte sie sich in rötlichbraune Krystalle, aus deren Schmelzpunktbestimmung (155°) hervorging, daß sie aus unverändertem freien inaktivem Corydalin bestanden. Die hellgelbe Flüssigkeit wurde filtriert und in einen Vakuumexsiccator gestellt. Nach Verlauf von zwei Tagen hatten sich weiße, halbkugelförmige Krystalldrusen abgeschieden. Dieselben wurden gesammelt (1,95 g) und die Mutterlaugen weiter

[1]) Dieses Archiv 240, 37 [1902].

eingedampft. Die Krystalle wurden zerrieben, in Wasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade eingeengt. Die erste Abscheidung von bromkampfersulfosaurem Corydalin (0,38 g) wurde mit Ammoniak in einem kleinen Scheidetrichter zerlegt und die freie Base mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wurde zu 25 ccm aufgefüllt und im Polarisationsapparat auf ihre optische Aktivität geprüft. Die Lösung zeigte eine schwache Linksdrehung. Im Mittel ergab sich

$$\alpha_D = -0{,}6.$$

Die Länge des Rohres betrug 1,886 dm. Daraus berechnet sich

$$[\alpha]_D^{20} = -38{,}55^0.$$

$[\alpha]_D^{20}$ beträgt für das naturelle Corydalin $+ 300{,}1^0$. 0,38 g bromkampfersulfosaures Corydalin entsprechen aber 0,2063 g freier Base, von welcher der 7,78. Teil eine Zerlegung erfahren hätte (= 0,0333 g), wenn die beobachtete Drehung von l-Corydalin von $[\alpha]_D = -300{,}1^0$ herrührte.

Die zweite Krystallisation des bromkampfersulfosauren Corydalins (0,39 g) wurde in der gleichen Weise behandelt. Der abgelesene Winkel betrug $\alpha_D = +1{,}3^0$.

Es berechnet sich also

$$[\alpha]_D^{20} = +81{,}36^0,$$

was einer Zerlegung des 3,68. Teiles der in 0,59 g bromkampfersulfosaurem Corydalin enthaltenen freien Base gleichkäme. Bei der dritten Krystallisation (0,66 g) wurde unter den gleichen Bedingungen eine Linksdrehung von $\alpha = -1{,}3^0$ wahrgenommen:

$$[\alpha]_D^{20} = -48{,}07^0.$$

Es hätte also hier eine Zerlegung des 6,24. Teiles stattgefunden.

Die beiden linksdrehenden Fraktionen vereinigte ich, ließ das Chloroform vor dem Gebläse verdunsten und nahm den Rückstand mit der berechneten Menge N-Salzsäure und etwas Wasser auf. Die die rechtsdrehende Modifikation enthaltende Lösung behandelte ich in gleicher Weise. Diese salzsauren Lösungen versetzte ich nun, um eine weitere Spaltung hervorzurufen, mit berechneter Menge bromkampfersulfosaurem Ammon ($= {}^1/_2$ Molekül). Als ich das gebildete bromwasserstoffsaure Corydalin zerlegte, konnte ich nur konstatieren, daß eine weitere Spaltung nicht eingetreten war, die Ablenkung des polarisierten Lichtstrahles war im wesentlichen dieselbe geblieben.

Ich versuchte nun meinem Ziele näher zu kommen, indem ich die freie Base aus Alkohol umkrystallisierte, in der Hoffnung, daß der bisher nicht gespaltene Anteil zuerst auskrystallisieren würde und die Mutterlaugen dann die Rechts- resp. Links-Modifikationen enthalten würde. Ich ließ daher die Chloroformlösungen vor dem Gebläse ver-

dunsten und nahm den Rückstand mit etwas Alkohol auf. Nach einiger Zeit schied sich ein Teil der freien Base ab, der, in das salzsaure Salz verwandelt, sich als optisch inaktiv erwies.

Von diesem salzsauren inaktiven Salz führte ich eine Krystallwasserbestimmung aus, welche ergab, daß auch dieses Salz gleich dem salzsauren Corydalin und dem salzsauren i-Corydalin (vom Schmp. 135°) 2 Moleküle Krystallwasser enthält, die bereits im Vakuum über Schwefelsäure abgegeben wurden.

0,4190 g verloren über H_2SO_4 im Vakuum 0,030 g.

Berechnet für $C_{22}H_{27}NO_4 \cdot HCl + 2H_2O$:	Gefunden:
8,1	7,2%.

Die Mutterlaugen mußten jetzt eine stärkere Drehung aufweisen, als bisher festgestellt war, da ja nicht drehende Anteile auskrystallisiert waren.

Ich fügte zunächst die berechnete Menge N.-Salzsäure hinzu und sammelte das gebildete salzsaure Salz und führte auch hier eine Krystallwasserbestimmung in beiden Fraktionen aus:

0,2243 g (d-Modifikation) verloren über Schwefelsäure im Vakuum 0,0053 g.

Berechnet für $C_{22}H_{27}NO_4 \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$:	Gefunden:
2,2	2,4%.

0,2220 g (l-Modifikation) verloren über Schwefelsäure im Vakuum 0,0054 g.

Berechnet für $C_{22}H_{27}NO_4 \cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$:	Gefunden:
2,2	2,4%.

Während also das inaktive salzsaure Corydalin (158°) zwei Moleküle Wasser verlor, konnte unter den gleichen Bedingungen hier in den salzsauren Salzen, welche die d- resp. l-Modifikation enthalten mußten, nur ein halbes Molekül Wasser nachgewiesen werden. Bei der Prüfung im Halbschattenapparat ergab sich folgendes Resultat:

0,2157 g (d-) wurden zu 15 ccm H_2O aufgefüllt bei 20° und im 2 dm-Rohr polarisiert:

$$\alpha_D = +2{,}45$$
$$[\alpha]_D^{20} = +82{,}33°.$$

0,2140 g (l-) wurden zu 15 ccm H_2O aufgefüllt bei 20° und im 2 dm-Rohr polarisiert:

$$\alpha_D = -2{,}35$$
$$[\alpha]_D^{20} = -85{,}19°\ ^1).$$

---

[1]) Das spezifische Drehungsvermögen des salzsauren Salzes des naturellen Corydalins beträgt:

$$[\alpha]_D^{20} = +259{,}4°.$$

0,1921 Corydalin (= 0,2111 HCl Corydalin) wurden in 5,5 cm $^n/_1$ HCl gelöst und zu 15 ccm Wasser bei 20° aufgefüllt und im 2 dm-Rohr polarisiert: α_D betrug $+7{,}3°$.

Aus beiden Lösungen habe ich durch Ammoniak die freie Base isoliert, welche im Gegensatz zu der nicht gespaltenen Base aus Aether nicht pulverförmig ausfällt, sondern in wohl ausgebildeten Krystallen erhältlich ist. Der Schmelzpunkt wurde in beiden Fällen zu 152—153° ermittelt. Da, wie erwähnt, die Krystalle gut ausgebildet waren, so konnte eventl. konstatiert werden, ob hemiedrische Flächen an ihnen zu beobachten waren, ferner wie sich diese Krystalle zu der Krystallform des naturellen Corydalins verhielten. Lag hier wirklich das d- und l-Corydalin vor, so mußte die Krystallform dieselbe sein, wie die des naturellen Corydalins.

Herr Privatdozent Dr. Sachs-Breslau hatte die Liebenswürdigkeit, einige Messungen vorzunehmen, wofür ich ihm zu Dank verpflichtet bin. Er teilt darüber folgendes mit:

„Das Krystallsystem des Corydalins war nicht mit absoluter Sicherheit feststellbar. Es erscheint aber höchst wahrscheinlich, daß es das monokline ist. Die Krystalle bestehen dann aus Querflächen, Basis und einer pyramidalen Form, sie sind gestreckt nach der Symmetrieachse. (Epidotausbildung.) Die Basis bildet gegen die Querfläche einen Winkel von ca. 54° (gemessen), gegen die obere rechte Pyramidenfläche einen etwa eben so großen. Letztere bildet mit der anderen Querfläche einen Winkel von ca. 86° (gemessen).

Das d- und l-Corydalin krystallisiert rhombisch. An beiden wurden zwei Tafelflächen und zwei prismatische Formen festgestellt, von denen die eine einen stumpfen Winkel von ca. 40° (gemessen), die andere einen solchen von ca. 80° (gemessen) besitzt."

Aus diesem Befunde geht unzweideutig hervor, daß der Körper, den ich in oben beschriebener Weise durch bromkampfersulfosaures Ammon zu spalten versucht habe, nicht das r-Corydalin, als welches ihn Gadamer angesprochen hat, sein kann. Wäre er es, so müßte mindestens die Krystallform dieselbe sein, wie beim naturellen Corydalin, er krystallisiert aber im rhombischen System, während das naturelle Corydalin monoklin auftritt.

Im Molekül des Corydalins sind zwei asymmetrische Systeme enthalten. Es kann also die Inaktivität durch zwei Möglichkeiten zustande kommen, da es ausgeschlossen ist, daß es sich um 2 asymmetrische Systeme von vollständiger Gleichartigkeit handelt. Entweder es ist in einem von zwei Molekülen der Verbindung ein System rechtsdrehend, das andere linksdrehend, während in dem zweiten Molekül in umgekehrter Weise das erste linksdrehend, das andere rechtsdrehend ist. So erhalten wir das Schema:

$$\begin{array}{c|c} + & - \\ - & + \end{array}$$

Es können aber auch in demselben Molekül beide Systeme rechtsdrehend, dann müssen in dem anderen Molekül beide Systeme linksdrehend sein, damit eine Inaktivität zustande kommt:

$$\begin{array}{c|c} + & - \\ + & - \end{array}$$

Gadamer[1]) hatte angenommen, daß das inaktive Corydalin vom Schmp. 135° dem ersten Schema entsprechen würde, und der zuweilen bei der Reduktion des Dehydrocorydalins entstehende Körper vom Schmp. 158° dem zweiten, wonach also die Spaltung des bei 158° schmelzenden sich realisieren lassen müßte, während der Spaltung des bei 135° schmelzenden Schwierigkeiten entgegenstehen würden, da beide Systeme einander entgegenarbeiten.

Meine oben ausgeführten Spaltungsversuche, ferner die krystallographischen Messungen haben nicht in dem Sinne entschieden, ich habe immer nur schwächer drehende Komponenten in Händen gehabt. Eine Erklärung für diese Tatsache kann nur die Annahme geben, daß die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen, als Gadamer bisher angenommen hatte, daß also das i-Corydalin (158°) dem Typus Traubensäure-i-Weinsäure, also dem ersten Schema entspricht

$$\begin{array}{c|c} + & - \\ - & + \end{array}$$

indem wir in demselben Molekül ein rechtsdrehendes System und ein linksdrehendes gleichzeitig neben einander anzunehmen haben, und daß i-Corydalin (134,5°) dem Typus Traubensäure

$$\begin{array}{c|c} + & - \\ + & - \end{array}$$

entsprechen und seine Spaltung sich auf irgend eine Weise ermöglichen lassen muß.

Versuch, das inaktive Corydalin (135°) durch Tetraacetylchinasäure zu spalten.

Wagner hat die Spaltung des i-Corydalins (135°) bereits mit Weinsäure und o-Bromkampfersulfosäure versucht, ohne ein positives Resultat zu erhalten. Eine weitere Möglichkeit lag noch vor, die Spaltung mit Chinasäure zu versuchen. Es stellte sich jedoch hierbei heraus, daß die Chinasäure eine zu schwache Säure war; es fand überhaupt keine Salzbildung statt; das Corydalin krystallisierte unverändert zuerst aus den in molekularen Mengen vereinigten Lösungen der Komponenten wieder aus und ebenso die Chinasäure.

Nach dem Vorgang von E. Fischer, der bei der Spaltung razemischer Amidosäuren durch Darstellung der Benzoylverbindungen,

[1]) Arch. d. Pharm. 240, 47.

die Kombination dieser letzteren mit Alkaloiden erreicht hatte, während vor der Benzoylierung ihm diese nicht geglückt war, versuchte ich durch Acetylierung der Chinasäure eine Salzbildung mit dem Corydalin und eventl. eine Spaltung herbeizuführen.

Die Tetraacetylchinasäure stellte ich nach den Angaben, die Erwig und Königs in den Ber. 22, 1461 machen, dar.

Danach wurden 5 g Chinasäure mit 20 ccm Essigsäureanhydrid und mit einem kleinen Stückchen Chlorzink in einem Erlenmeyer am Rückflußkühler erhitzt. Die Reaktion ging sehr schnell vor sich, indem sich die Chinasäure unter Aufbrausen löste. Nachdem noch zehn Minuten im Kochen erhalten worden war, wurde die Lösung in einer Krystallisierschale erst für sich, dann wiederholt unter Zusatz von Alkohol zur Trockne verdampft. Zur Entfernung des Chlorzinks wurde der dickflüssige Rückstand mit der mehrfachen Menge Wasser aufgenommen und diese Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherischen Lösung wurde die Säure mit Natriumkarbonatlösung entzogen, die Lösung durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt und wieder mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb die Säure als eine zähe, durchsichtige Masse, die beim Aufnehmen mit Alkohol auf dem Wasserbade plötzlich krystallinisch erstarrte. Ihr spezifisches Drehungsvermögen ermittelte ich zu:

$$[\alpha]_D^{20} = -22{,}50.$$

5,120 g zu 100 ccm Alkohol gelöst, lenkte den Lichtstrahl um $\alpha_D = -2{,}3^0$ im 2 dm-Rohr ab.

5,0 i-Corydalin (135°) wurden in Alkohol gelöst und mit der molekularen Menge Tetraacetylchinasäure ebenfalls in alkoholischer Lösung versetzt. Auch hier erfolgte zuerst eine Abscheidung von unverändertem Corydalin. Die Lösung wurde von dieser ersten Abscheidung von unverändertem Corydalin abgegossen und noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Jetzt schien die Salzbildung vor sich gegangen zu sein. Im Exsiccator blieb schließlich eine klare, zähe, gelbbräunliche Masse zurück, die keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Erst als sie mit Chloroform aufgenommen und mit soviel Ligroin versetzt wurde, daß das tetraacetylchinasaure Corydalin anfing sich wolkig auszuscheiden, setzte eine Krystallisation ein. Das tetraacetylchinasaure Corydalin bildete ein gelbliches, krystallinisches Pulver vom Schmp. 115—117°. Ich habe zwei Fraktionen gesammelt, mit Ammoniak zerlegt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Beide erwiesen sich als optisch inaktiv.

Eine endgültige Lösung der Frage zu geben, was wir in dem bei der Reduktion des Dehydrocorydalins zuweilen entstehenden Körper

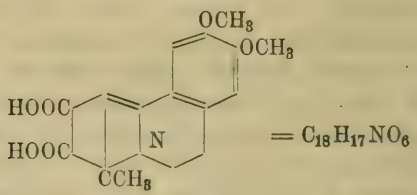
vom Schmp. 158° zu erblicken haben, ist also durch meine Versuche nicht gelungen. Die Möglichkeit anzunehmen, daß hier garnicht Corydalin vorliegt, daß vielleicht durch Abspaltung einer Methylgruppe ein anderer Körper sich gebildet hat, ist ausgeschlossen, da Zusammensetzung und Verhalten gegen Jod als übereinstimmend mit dem Corydalin gefunden wurden. Die Resultate meiner Versuche sprechen dafür, daß in dem inaktiven Corydalin vom Schmp. 158° i-Corydalin, in dem vom Schmp. 135° r-Corydalin vorliegt. Danach würde es zweckmäßig erscheinen, das erstere als r-Mesocorydalin und seine Komponenten als d- und l-Mesocorydalin zu bezeichnen. Für das letztere bliebe dann die Bezeichnung r-Corydalin übrig.

Die Spaltung auch des letzteren in seine Komponenten, von denen der rechtsdrehende Teil in Krystallform und Drehungsvermögen mit dem naturellen Corydalin identisch sein muß, ist für die bisher angenommene Konstitution des Corydalins eine wesentliche Stütze. Da mein Erfolg bei diesen Spaltungsversuchen nicht der erwartete war, so war es um so wichtiger, die von Dobbie und Marsden durchgeführten Oxydationen weiter zu verfolgen.

B. Oxydation mit Salpetersäure.

Corydinsäure.

Als dem Dehydrocorydalin bei der Oxydation des Corydalins mit verdünnter Salpetersäure zunächst folgendes Produkt geben Dobbie und Marsden[1]) die Corydinsäure an: $C_{18}H_{17}NO_6$. Da sie aus dem Dehydrocorydalin durch Zerstörung eines Benzolkerns entsteht, so kommen Dobbie und Lauder[2]) zu folgender Konstitutionsformel:



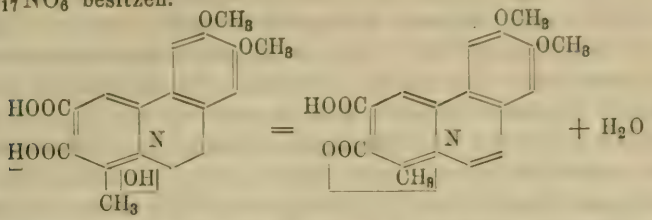
$= C_{18}H_{17}NO_6$

Unter Berücksichtigung der neuen Dehydrocorydalinformel ergibt sich aber als wahrscheinlich nachstehende Formel[3]), welche durch Wasserabspaltung in ein Betain, welches gleichzeitig eine einbasische

---

[1]) Transact. of the Chem. Soc. 1897, Corydaline part. V.
[2]) Transact. of the Chem. Soc. 1902, Corydaline part. VII.
[3]) Gadamer, Arch. d. Pharm. 241, 632.

Säure wäre, übergeht. Letztere würde die empirische Formel: $C_{18}H_{17}NO_6$ besitzen.



Daß die Corydinsäure in der Tat keine zweibasische Säure im eigentlichen Sinne ist, wie Dobbie und Lauder annehmen, geht aus ihrem Verhalten beim Titrieren mit Kalilauge hervor. Es wird beim Titrieren nur soviel Base verbraucht, als zur Bildung eines sauren Salzes nötig wäre, bei Zusatz von mehr Kalilauge tritt, wie durch Lackmus oder Phenolphthalein nachzuweisen ist, alkalische Reaktion ein. Da sich ferner der Methylester der Corydinsäure in Bezug auf die Bildung seiner Salze verhält wie eine quartäre Ammoniumbase, wie ich weiterhin beschreiben werde, so dürfte dies eine weitere Stütze für die obige Konstitution der Corydinsäure sein.

Zu ihrer Darstellung verfuhr ich nach dem von Dobbie und Marsden[1]) angegebenen Verfahren. Zwei Liter einer verdünnten Salpetersäure (1 : 20 1,42 p. sp.) wurden auf dem Wasserbade erhitzt und 10,0 Corydalin nach und nach eingetragen. Die Flüssigkeit wurde sehr bald dunkelrot und als die Oxydation zwei bis drei Tage fortgesetzt war, gab die Flüssigkeit mit Platinchlorid keinen Niederschlag mehr. Sobald dieser Punkt erreicht war, ließ ich die Flüssigkeit einen Tag an einem kühlen Ort stehen. Nach dieser Zeit hatten sich kleine Krystalle abgeschieden, die nach dem Absaugen der Flüssigkeit rot gefärbt erschienen. Beim Auswaschen mit destilliertem Wasser verschwand die rote Farbe und machte einer rein gelben Platz. Es ging jedoch hierbei ein großer Teil der Corydinsäure in Lösung. Die Salpetersäure war nur durch wiederholtes Auswaschen und Umkrystallisieren der Corydinsäure aus Wasser zu entfernen. Die von Dobbie und Marsden angegebene Ausbeute von ungefähr 30% des angewandten Corydalins stimmt mit meinen Resultaten überein. Ich erhielt aus 30 g Corydalin 9,8 g, ein anderes Mal 10,1 g reine Corydinsäure. Bei dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser, in dem die Säure nach meinen Beobachtungen ziemlich schwer löslich ist, bemerkte ich, daß dieselbe in zwei verschiedenen Krystallformen auftritt, einmal in durchsichtigen rhomboedrischen Krystallen und dann in feinen gelben,

[1]) Transact. of the Chem. Soc. 1897, Corydaline part. V.

undurchsichtigen Nädelchen, die häufig der ersten Krystallform anhafteten. Der Schmelzpunkt der durchsichtigen Rhomboeder lag um einige Grad höher; während die Nadeln bei 218° schmolzen, zeigten jene den Schmelzpunkt 224°. Da die Krystalle sehr klein sind und meist nebeneinander vorkommen, so gelang es nicht, größere Mengen auszulesen. Jedenfalls lieferten beide Formen, als die Säure in Kalilauge gelöst und durch eine Mineralsäure wieder abgeschieden wurde, dieselben gelben Blättchen, deren Schmelzpunkt einheitlich bei 218° lag. Bei ganz allmählichem Erkalten einer Lösung erhielt ich einmal nur jene derberen, gelbbräunlichen Krystalle. Bei den Krystallwasserbestimmungen, die ich ausführte, ergab sich dann, daß diese Krystallform nur ein Molekül Wasser enthielt, während die gelben Nadeln zwei Moleküle enthielten.

Krystallwasserbestimmungen (gelbe Nadeln).

1. 0,3843 g verloren bei 100° im Vakuum getrocknet 0,0367 g.
2. 0,4173 g verloren bei denselben Bedingungen 0,0410 g.
3. 0,1956 g verloren bei denselben Bedingungen 0,0184 g.
4. 0,2425 g (der Rhomboeder) verloren bei denselben Bedingungen 0,0119 g.
5. 0,2195 g (der Rhomboeder) verloren bei denselben Bedingungen 0,0110 g.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_{18}H_{17}NO_6 + 2H_2O$:	1.	2.	3.
9,5	9,5	9,8	9,4%.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{18}H_{17}NO_6 + 1H_2O$:	4.	5.
H_2O = 5,0	4,9	5,0%.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

1. 0,1878 g (krystallwasserfrei, Nadeln) gaben 0,4327 g CO_2 und 0,0865 g H_2O.
2. 0,1858 g (krystallwasserfrei, Nadeln) gaben 0,4310 g CO_2 und 0,0865 g H_2O.
3. 0,1782 g (krystallwasserfrei, Nadeln) gaben 0,4113 g CO_2 und 0,0813 g H_2O.
4. 0,2030 g (krystallwasserfrei, Rhomboeder) gaben 0,4698 g CO_2 und 0,0945 g H_2O.
5. 0,2022 g (krystallwasserfrei, Nadeln) gaben 6,8 ccm N bei 11° und 760 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden:				
$C_{18}H_{18}NO_6$:	1.	2.	3.	4.	5.
C = 62,9	62,8	63,3	62,9	63,1%	—
H = 5,0	5,1	5,3	5,1	5,2 „	—
N = 4,1	—	—	—	—	4,0%.

Nach Dobbie und Marsden krystallisiert die Corydinsäure mit $^1/_2$ Molekül H_2O, nach meinen Untersuchungen mit zwei Molekülen und mit einem. Jene Forscher haben auch die Säure mit Kalilauge titriert und gefunden, daß eine scharfe Endreaktion beim Gebrauch von Phenolphthalein oder Lackmus eintritt und zwar entspricht die Menge an KOH, die verbraucht wird zur Erreichung der Endreaktion derjenigen, welche erforderlich ist zur Bildung des sauren Salzes. Ich habe diese Titration auch ausgeführt und dabei gefunden, daß die Anzahl verbrauchter Kubikzentimeter $^n/_{10}$ KOH besser im Einklang steht mit einer mit zwei Molekülen H_2O krystallisierenden Säure als mit $^1/_2$ Molekül krystallisierenden.

I.

0,1953 g Corydinsäure erforderten zur Sättigung 5,1 ccm $^n/_{10}$ KOH.
Berechnet für $C_{18}H_{17}NO_6 + 2\,H_2O$ 5,16 „ $^n/_{10}$ „
„ „ $C_{18}H_{17}NO_6 + ½\,H_2O$ 5,54 „ $^n/_{10}$ „.

II.

0,1831 g Corydinsäure erforderten zur Sättigung 4,85 ccm $^n/_{10}$ KOH.
Berechnet für $C_{18}H_{17}NO_6 + 2\,H_2O$ 4,82 „ $^n/_{10}$ „
„ „ $C_{18}H_{17}NO_6 + ½\,H_2O$ 5,19 „ $^n/_{10}$ „.

III.

0,2478 g Corydinsäure erforderten zur Sättigung 6,5 ccm $^n/_{10}$ KOH.
Berechnet für $C_{18}H_{17}NO_6 + 2\,H_2O$ 6,53 „ $^n/_{10}$ „
„ „ $C_{18}H_{17}NO_6 + ½\,H_2O$ 7,03 „ $^n/_{10}$ „.

Darstellung des jodwasserstoffsauren Salzes des Methylesters der Corydinsäure.

Eine wesentliche Bestätigung meiner für die Corydinsäure aufgestellten Formel durfte ich erwarten, wenn ich die beiden fraglichen Karboxylgruppen veresterte. Verhielt sich das Reaktionsprodukt beim Behandeln mit Jodmethyl wie eine quartäre Base, so war die Richtigkeit der Formel bewiesen.

Um den Ester zu erhalten, verfuhr ich in folgender Weise:

1,0 Corydinsäure wurden in 50 ccm Methylalkohol verteilt und trockenes Chlorwasserstoffgas in diese Mischung eingeleitet. Die Corydinsäure ging sehr bald in Lösung; nach dem Filtrieren und dem Verdunsten schieden sich rein gelbe, büschelförmig angeordnete Nadeln aus, die den Schmelzpunkt 218° zeigten, also aus unveränderter Corydinsäure bestanden. Denselben Mißerfolg hatte ich, als ich statt Methylalkohol Aethylalkohol anwandte. Es wurde daher versucht, den Ester auf eine andere Weise zu erhalten.

Ich löste 6,0 KOH in 100 ccm Methylalkohol und stellte den Wirkungswert gegen Normalsalzsäure fest (0,05273 g KOH im Kubik-

zentimeter). In 3 ccm dieser Kalilauge löste ich in einem Einschmelzrohr 0,5 Corydinsäure, fügte einen geringen Ueberschuß von Jodmethyl, das ich in einem Cariusgläschen in das Rohr brachte, hinzu und erhitzte auf 80—90°. Nach dem Erkalten bestand der Inhalt des Rohres aus einer rotbraun gefärbten Flüssigkeit, welche nach dem Verdunsten dunkelrotbraun gefärbte Krystalle, die in Rosetten angeordnet waren, zurückließ. Zur Entfernung freien Jods und zur Zerlegung der gebildeten Perjodide wurden die Krystalle in Methylalkohol gelöst und in die Lösung etwas Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Farbe wurde sofort heller, nach dem Filtrieren erhielt ich rotgelbe Krystalle, die leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether waren. Ihr Schmelzpunkt lag bei 100°.

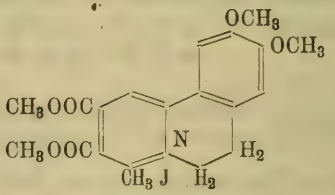
Die Analyse lieferte folgende Werte:

0,3455 g verloren über Schwefelsäure 0,0420 g.

0,3200 g gaben 0,1304 g AgJ.

Berechnet für $C_{20}H_{22}NO_6 \cdot J + 4\,H_2O$:	Gefunden:
12,6	12,2 %.
Berechnet für $C_{20}H_{22}NO_6 \cdot J + 4\,H_2O$:	Gefunden:
J = 22,2	22,0 %.

Es lag also der gesuchte Dimethylester als Jodid vor von der Formel:



Das salzsaure Salz des Methylesters der Corydinsäure wurde aus dem jodwasserstoffsaurem Salz erhalten, indem das letztere gelöst und nach Zusatz von Salzsäure mit feuchtem, frischgefälltem Chlorsilber behandelt wurde. Nach dem Abfiltrieren des abgeschiedenen Jodsilbers und dem vorsichtigen Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade schied sich das salzsaure Salz in Form dünner, rotgelb gefärbter Blättchen ab. Dasselbe ist sowohl in Wasser als in Alkohol sehr leicht löslich.

Die ausgeführten Analysen ergaben folgendes Resultat:

0,2606 g verloren bei 100° 0,0554 g = 21,3 %.

1. 0,1976 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0380 g AgCl.
2. 0,2325 „ „ „ 100° „ „ „ 0,0455 „ „

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{20}H_{23}NO_6 \cdot Cl$:	1.	2.
8,7	4,7	4,8 %.

Aus diesem auffallenden Ergebnis mußte ich schließen, daß bereits beim Trocknen bei 100° eine Zersetzung vor sich gegangen sei; daher habe ich hierauf über Schwefelsäure getrocknet und die Chlorbestimmung in krystallwasserhaltigem Salz wiederholt.

0,2985 g verloren über H_2SO_4 0,0575 g.

Berechnet für $C_{20}H_{22}NO_6 \cdot Cl + 4\,H_2O$:	Gefunden:
18,0	19,3 %.

0,2602 g des krystallwasserhaltigen Salzes gaben 0,0765 g AgCl.

Berechnet für $C_{20}H_{22}NO_6 \cdot Cl + 4\,H_2O$:	Gefunden:
7,4	7,3 %.

Diese Resultate bestätigen obige Annahme. Die Erscheinung bleibt aber immerhin auffällig, da der Dimethylester eine quartäre Base ist, und wird nur erklärlich durch die Annahme, daß bei 100° Chlormethyl abgespalten wird unter Betainbildung.

Die Versuche, aus den Filtraten von den Chlorbestimmungen das Nitrat zu gewinnen, haben infolge eingetretener Verseifung nur zur Corydinsäure selbst geführt.

Platinsalz des Methylesters der Corydinsäure.

Beim Versetzen einer Lösung des salzsauren Salzes des Methylesters der Corydinsäure mit Platinchlorid scheidet sich das Platinsalz sehr bald in Gestalt feiner, gelber Nadeln ab, oder es entsteht gleich ein gelbroter Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird. In Wasser ist das Salz sehr schwer löslich.

0,2128 g verloren bei 100° 0,0062 g.

Berechnet für $(C_{20}H_{22}NO_6)_2PtCl_6 + 2\,H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 3,0$	2,9 %.

0,2066 g des bei 100° getrockneten Salzes hinterließen beim Glühen 0,0350 g Pt.

Berechnet für $(C_{20}H_{22}NO_6)_2PtCl_6$:	Gefunden:
$Pt = 16,9$	16,9 %.

Goldsalz des Methylesters der Corydinsäure.

Das Goldsalz entsteht beim Versetzen einer Lösung des salzsauren Salzes des Methylesters der Corydinsäure mit Goldchlorid als gelber flockiger Niederschlag. Aus angesäuertem Alkohol krystallisiert es in stecknadelkopfartiger Form. Sein Schmelzpunkt liegt bei 145°.

0,1670 g verloren nach einander über Schwefelsäure und bei 100° getrocknet nichts an Gewicht und hinterließen beim Erhitzen 0,0463 g Au.

Berechnet für $C_{20}H_{22}NO_6 \cdot Cl \cdot AuCl_3$:	Gefunden:
$Au = 27,7$	27,7 %.

Versuch den Aethylester der Corydinsäure darzustellen.

Analog der Darstellung des Methylesters der Corydinsäure verfuhr ich bei der Darstellung des Aethylesters. Ich stellte mir eine Kalilauge mit absolutem Alkohol dar und bestimmte deren Gehalt gegen Normalsalzsäure, entnahm derselben etwas mehr als die molekulare Menge, löste in ihr 1,0 Corydinsäure in einem Einschmelzrohr, fügte in einem Cariusgläschen einen geringen Ueberschuß von sorgfältig rektifiziertem Jodäthyl hinzu und erhitzte nach dem Zuschmelzen im Bombenofen mehrere Stunden auf 120°. Nach dem Erkalten bestand der Inhalt des Rohres aus einer rotbraunen Flüssigkeit, welche nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff beim Verdunsten einen gelblich gefärbten krystallinischen Körper zurückließ, der das jodwasserstoffsaure Salz des Aethylesters der Corydinsäure sein mußte. Sein Schmelzpunkt lag bei 112°. Eine Jodbestimmung konnte ich nicht ausführen, denn bei dem Versuch, den Körper aus Alkohol umzukrystallisieren, trat sofort eine Verseifung des Esters ein.

Einwirkung starker Jodwasserstoffsäure auf Corydinsäure.

Dobbie und Marsden haben bei der Einwirkung von starker Jodwasserstoffsäure auf die Corydinsäure einen phenolartigen Körper erhalten. Die in der Corydinsäure enthaltenen beiden Methoxylgruppen sind in diesem Körper durch Hxdroxylgruppen ersetzt.

$$C_{14}H_9N(OCH_3)_2(COOH)_2 \rightarrow C_{14}H_9N(OH)_2(COOH)_2.$$

Zu seiner Darstellung verfuhr ich in folgender Weise: 1,0 Corydinsäure wurden in einem Kölbchen mit 20,0 Jodwasserstoffsäure (S. P. 127°) am Rückflußkühler eine Stunde lang erhitzt. Am Boden des Kölbchens schied sich ein gelbbraun gefärbter, krystallisierter Körper aus. Er ist in Wasser noch schwerer löslich als die Corydinsäure. In der Farbe und auch in der Krystallform ist er ihr sehr ähnlich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 278°, über 200° wird er dunkelrotbraun, bei weiterem Erhitzen noch dunkler, bis er bei jener Temperatur unter Zersetzung schmilzt. Charakteristisch ist die rotbraune Farbe, mit der er von Alkalien gelöst wird. Dieselbe beeinträchtigt sehr wesentlich bei der Titration mit $^n/_{10}$ KOH das Beobachten der Endreaktion.

0,2625 g verloren bei 100° 0,0302 g.

0,2352 g der getrockneten Substanz gaben 0,0889 g H_2O und 0,5238 g CO_2.

Berechnet für $C_{14}H_9N(OH)_2(COOH)_2 + 2H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 10,3$	11,5 %.

Berechnet für $C_{14}H_9N(OH)_2(COOH)_2$:	Gefunden:
C = 60,9	60,7 %
H = 4,1	4,2 „

0,1973 g wurden in 500 g heißem Wasser gelöst und mit $^n/_{10}$ KOH titriert, Phenolphthalein als Indikator. Ein scharfer Farbenumschlag ist nicht zu erkennen. Nach Zusatz von 11,5 ccm $^n/_{10}$ KOH war aus der rein gelben Farbe eine rötlich braune geworden, und wohl anzunehmen, daß die Endreaktion eingetreten sei. Berechnet sind für $C_{14}H_9N(OH)_2(COOH)_2 + 2H_2O$ 11,23 ccm $^n/_{10}$ KOH, wenn die Säure als zweibasische fungiert. Das ist also offenbar der Fall — insofern sehr bemerkenswert, als die Corydinsäure nur wie eine einbasische Säure reagiert. Es erklärt sich diese Verschiedenheit aber dadurch, daß hier eine der freien Phenolgruppen mit dem basischen Hydroxyl ein Phenolbetain bildet, die beiden Karboxylgruppen also für die Salzbildung disponibel sind.

Versuch, die Corydinsäure zu reduzieren.

Bei der Reduktion der Corydinsäure konnte unter Aufnahme von Wasserstoff und unter Aufhebung der doppelten Bindungen im karboxylhaltigen Ring ein event. in optisch aktive Komponenten spaltbarer, nicht mehr gelb gefärbter Körper entstehen, denn bei analog gebauten Verbindungen, z. B. dem Tarkoninmethyljodid, Berberinjodid, dem Dehydroberberin, die bei der Reduktion unter Aufnahme von vier Wasserstoffatomen in die entsprechenden farblosen Hydroverbindungen übergehen, ist nach Bruns[1]) die gelbe Färbung auf die doppelte Bindung zwischen den beiden, dem N-Atom benachbarten Kohlenstoffatomen zurückzuführen. Verschwindet die doppelte Bindung, so entstehen farblose Körper. Bei der Corydinsäure dürften die Verhältnisse ähnlich liegen.

Die reduzierte Corydinsäure würde im Gegensatz zur Corydinsäure eine wirklich zweibasische Säure sein.

Zur Darstellung verfuhr ich in folgender Weise: 1,0 Corydinsäure wurden in einem Kolben in Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert war, gelöst und dieser Lösung angeätztes Zink hinzugefügt. Die Wasserstoffentwickelung wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade und durch Hinzufügen weiterer Mengen verdünnter Schwefelsäure einen Tag im Gange erhalten. Nach dieser Zeit war die vorher rein gelbe Farbe vollständig verschwunden und die Lösung ganz farblos geworden. In einer Porzellanschale wurde sie dann mit dem noch ungelösten Zink bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol am Rückflußkühler gekocht. Das in dem Alkohol gelöste Zinksulfat schied sich beim Eindampfen ab und wurde durch Filtrieren getrennt. Zur Zerlegung des entstandenen Zinksalzes der Hydrocorydinsäure wurde in die Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet, das Schwefelzink abfiltriert und die Lösung weiter ein-

[1]) Inaug.-Diss. Marburg 1903 (siehe auch Heft 1 d. Jahrg.).

gedampft. Nach längerer Zeit hatten sich aus der dunkelbraunen, zähen Masse Krystalle ausgeschieden, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 245° zeigten. Da die Ausbeute hier eine sehr geringe war, versuchte ich die Corydinsäure mit Zinn und Salzsäure zu reduzieren. Auch hier trat Entfärbung, also Reduktion ein. Jedoch gelang es mir nicht, die hydrierte Säure zu isolieren.

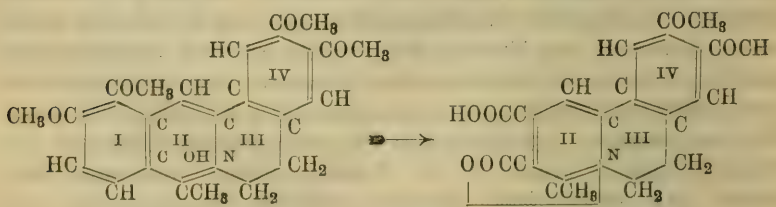
Weitere Oxydationsprodukte.

Bei der Oxydation des Corydalins mit heißer verdünnter Salpetersäure entsteht nach Dobbie und Marsden neben der Corydinsäure noch Oxalsäure und Methylpyridintrikarbonsäure. Die erstere läßt sich in den rot gefärbten Mutterlaugen der Corydinsäure auf gewöhnlichem Wege nachweisen. Versetzt man die ammoniakalisch gemachte Mutterlauge mit Chlorcalcium, so scheidet sich nach einiger Zeit ein feiner weißer Niederschlag von oxalsaurem Calcium aus, leicht löslich in Salzsäure und Salpetersäure.

Die Methylpyridintrikarbonsäure hier zu isolieren ist mir trotz eifrigstem Bemühen nicht möglich gewesen. Die reichlich zur Verfügung stehenden Mutterlaugen habe ich teilweise mit Ammoniak, teilweise mit kohlensaurem Baryum neutralisiert, nacheinander mit neutralem und basisch essigsaurem Blei gefällt. Ich erhielt sehr voluminöse rotbräunlich bis reingelb gefärbte Niederschläge, die gesammelt, gut ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurden. Beim Eindampfen der Lösung schieden sich rotgelbe Blättchen aus, die nach dem Umkrystallisieren rein gelb wurden und den Schmelzpunkt und die charakteristischen Reaktionen der Corydinsäure zeigten.

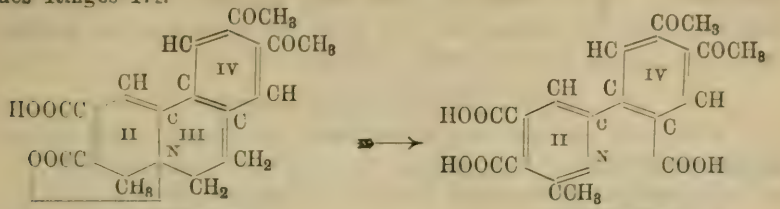
Oxydation der Corydinsäure mit Kaliumpermanganat.

Bei der Oxydation der Corydinsäure mit heißer Kaliumpermanganatlösung haben Dobbie und Marsden[1]) Corydilsäure, m-Hemipinsäure und Methylpyridintrikarbonsäure erhalten. Wie die Corydinsäure aus dem Dehydrocorydalin durch Zerstörung des in folgender Formel mit I bezeichneten Ringes entsteht,



[1]) Transact. of the Chem. Soc. 1897, S. 663.

so entsteht die Corydilsäure aus der Corydinsäure durch Aufspaltung des Ringes III.



Corydinsäure Corydilsäure.

Dobbie und Marsden geben zur Darstellung der Corydilsäure eine sehr genaue Vorschrift, an die ich mich im wesentlichen gehalten habe. Hiernach löste ich 13,0 Kaliumpermanganat in 1300 g Wasser auf, erhitzte zum Kochen und trug 3,0 Corydinsäure nach und nach ein. Ich fand, daß so das ganze Kaliumpermanganat verbraucht wurde, während Dobbie und Marsden bei Anwendung von 13,0 noch einen Ueberschuß hatten. Als ich bei weiteren Versuchen die Corydinsäure auf einmal zusetzte, konnte auch ich einen Ueberschuß an Kaliumpermanganat feststellen und auch die Ausbeute an Corydilsäure war eine bessere als bei den ersten Versuchen.

Das Erhitzen wurde solange fortgesetzt, als die gelbe Farbe der Lösung, die nach Entfernung des überschüssigen Kaliumpermanganates durch wenig Alkohol, besonders im Anfang stark hervortritt, fast ganz beseitigt war. Nach einer Stunde etwa war dies der Fall. Das ausgeschiedene Mangansuperoxyd wurde abfiltriert und die farblose, klare Lösung in einer Porzellanschale mit überschüssiger, neutraler Bleiacetatlösung versetzt. Der entstehende Niederschlag war rein weiß gefärbt und sehr voluminös, sodaß er nur schwierig von der Flüssigkeit getrennt werden konnte. Ich ließ ihn daher erst einen Tag absitzen, um ihn dann durch einen Büchnertrichter abzusaugen und mit wenig kaltem Wasser nachzuwaschen. Hierauf wurde er in einer Porzellanschale mit Wasser angerieben und mit einer größeren Menge Wasser weiter verdünnt. In diese Anreibung wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis in einer abfiltrierten Probe keine Abscheidung von Schwefelblei mehr erfolgte. Beim Eindampfen der Lösung fand sehr bald die Abscheidung von kleinen weißen Krystallnadeln statt, die den Schmp. 228° zeigten. Die Ausbeute betrug etwas über 21%. Aus 18,0 g Corydinsäure erhielt ich 3,8 Corydilsäure. Die Säure zeichnet sich durch ihre Unlöslichkeit in den bekannten Lösungsmitteln aus, nur in viel kochendem Wasser löst sie sich auf. In Alkalien ist sie wie die Corydinsäure leicht löslich und wird durch starke Mineralsäuren wieder abgeschieden.

Dobbie und Lauder[1]) machen darauf aufmerksam, daß die Corydilsäure schwer von der gleichzeitig gebildeten Methylpyridintrikarbonsäure zu trennen ist. Ich habe sie daher vor der Analyse häufig aus heißem Wasser umkrystallisiert.

Krystallwasserbestimmungen.

1. 0,1238 g verloren über Schwefelsäure im Vakuum, dann bei 100° getrocknet 0,0122 g.
2. 0,1417 g verloren unter denselben Bedingungen 0,0130 g.
3. 0,1995 „ „ „ „ „ 0,0174 „.
4. 0,2157 „ „ „ „ „ 0,0212 „.

Berechnet für	Gefunden:			
$C_{17}H_{15}NO_8 + 2H_2O$:	1.	2.	3.	4.
$H_2O = 9{,}1$	9,8	9,2	8,7	9,8%.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

1. 0,1826 g (krystallwasserfrei) gaben 0,0733 g H_2O und 0,3754 g CO_2.
2. 0,1246 „ „ „ 0,0489 „ „ „ 0,2577 „ „
3. 0,1825 „ „ „ 6,1 ccm N bei 12° und 753 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_{17}H_{15}NO_8$:	1.	2.	3.
C = 56,5	56,1	56,4%	—
H = 4,2	4,5	4,4 „	—
N = 3,9	—	—	3,9%.

Nach meinen Analysen krystallisiert die Corydilsäure mit zwei Molekülen Krystallwasser, während Dobbie und Marsden einen Krystallwassergehalt nicht angeben. Das Ergebnis der Titration mit $^n/_1$ Kalilauge bestätigt den Gehalt an Krystallwasser und beweist zugleich die Abwesenheit der Pyridintrikarbonsäure. Die Endreaktion, Phenolphthalein als Indikator, tritt ein, wenn alle drei H-Atome der Karboxylgruppen durch K ersetzt sind.

$$(C_{17}H_{15}NO_8 + 2H_2O) + 3KOH = C_{17}H_{12}K_3NO_8 + 5H_2O.$$

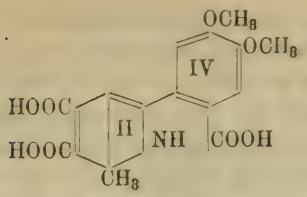
0,1964 g Corydilsäure brauchten 14,75 $^n/_{10}$ KOH.

Berechnet für	
$C_{17}H_{15}NO_8 + 2H_2O$:	$C_{17}H_{15}NO_8$:
KOH = 14,83 ccm	16,31 ccm.

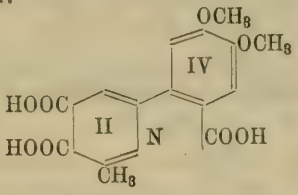
Darstellung des Jodmethylats des Methylesters der Corydilsäure $C_{20}H_{21}NO_8CH_3J$.

Nach Dobbie und Lauder haben wir in der Corydilsäure eine dreibasische Säure zu erblicken, die gleichzeitig den Charakter einer sekundären Base hat, was die von ihnen angenommene Formel zum Ausdruck bringt.

[1]) Transact. of the Chem. Soc. 1902, Vol. 81, p. 155.



Nach Analogie der von mir aufgestellten Formel für Dehydrocorydalin und Corydinsäure müssen wir aber der Corydilsäure die folgende Formel geben:



Hiernach erscheint die Corydilsäure als dreibasische Säure und tertiäre Base. Welche von beiden Formeln die richtige ist, konnte leicht durch das Verhalten der Corydilsäure resp. ihres Methylesters gegen Jodalkyl festgestellt werden. Traten an das N-Atom zwei CH_3-Gruppen heran, so lag eine sekundäre Base, trat nur eine CH_3-Gruppe heran, so lag eine tertiäre Base vor. Die Analysen haben in letzterem Sinne entschieden.

Den gewünschten Körper hoffte ich zu erhalten, wenn ich die drei Karboxylgruppen der Corydilsäure veresterte und mit überschüssigem Jodmethyl im Einschlußrohr erhitzte.

Zu diesem Zweck stellte ich mir eine Auflösung von 6,0 Kaliumhydroxyd in 100 ccm Methylalkohol her und stellte den Gehalt gegen Normalsalzsäure fest. Ich löste dann 1,0 Corydilsäure in einem Einschlußrohr in der molekularen Menge obiger Kalilauge auf und fügte 2,0 Jodmethyl in einem Cariusgläschen hinzu. Das Rohr wurde im Bombenofen auf 80—90° erhitzt. Nach dem Erkalten bestand der Inhalt aus einer hellgelben Flüssigkeit, welche nach dem Verdunsten zitronengelbe Krystalle, die in sternförmig gruppierten Säulen angeordnet waren, zurückließen. Bei 142° schmilzt der Körper unter Aufschäumen. Er ist leicht löslich in Alkohol und in Methylalkohol, während er sich im Wasser erst beim Erwärmen löst. Den chemischen Vorgang veranschaulicht vielleicht folgende Gleichung:

$$(C_{17}H_{15}NO_8 + 2H_2O) + 3KOH + 4CH_3J = C_{20}H_{21}NO_8 \cdot CH_3J + 3KJ + 5H_2O.$$

Analysiert ergab der Körper folgende Zahlen:

0,2324 g verloren 0,002 g im Vakuumexsiccator, ein Verlust, der wohl von anhaftender Feuchtigkeit hergerührt haben dürfte.

0,2280 g Substanz gaben 0,0968 g AgJ.

Berechnet für $C_{20}H_{21}NO_8 \cdot CH_3J$:	Gefunden:
J = 23,27	22,9%.

Aus dem Filtrate der Jodbestimmung krystallisierte das Nitrat nach Entfernung des überschüssigen Silbers durch Schwefelwasserstoff und dem Eindampfen der Lösung auf ein kleines Volumen in rhombischen Säulen, die schwach gelblich gefärbt waren. Der Schmelzpunkt lag bei 102°.

0,2177 g verloren im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet 0,015 g.

Berechnet für $C_{21}H_{24}NO_8 \cdot NO_3 + 2H_2O$:	Gefunden:
6,96	6,9%.

0,2020 g gaben 0,0994 g H_2O und 0,3858 g CO_2.

Berechnet für $C_{21}H_{24}NO_8 \cdot NO_3$:	Gefunden:
C = 52,36	52,1%
H = 5,23	5,5 „.

Diese Daten beweisen die tertiäre Natur des Stickstoffs in der Corydilsäure und somit die von mir aufgestellte Formel.

Weitere Oxydationsprodukte.

Aus den Mutterlaugen der Corydilsäure haben Dobbie und Marsden zwei Substanzen isolieren können, einen bei 172° schmelzenden Körper, den sie als m-Hemipinsäure charakterisieren konnten durch Verwandeln in das Aethylimid, das bei 228° scharf schmolz und ferner eine Methylpyridintrikarbonsäure vom Schmp. 208°.

Körper mit jenen Schmelzpunkten habe ich ebenfalls in den Mutterlaugen aufgefunden, jedoch war ihre Menge so gering, daß es mir nicht möglich war, sie oder ihre Salze zu analysieren. Der bei 208° schmelzende Körper bildete farblose prismatische Krystalle, die leicht löslich waren in heißem Wasser. Die wässerige Lösung gab mit Ferrosulfat eine rotbraune Färbung. Mit Baryumchlorid versetzt blieb die neutralisierte Lösung in der Kälte klar, während beim Erhitzen sich das Baryumsalz weiß und krystallinisch abschied. Mit Silbernitrat entstand ebenfalls ein weißer krystallinischer Niederschlag. Alle diese Reaktionen geben Dobbie und Marsden als charakteristisch für die bei der Oxydation des Corydalins entstehende Methylpyridintrikarbonsäure an, sodaß dieselbe wohl auch hier vorgelegen haben dürfte.

Die Meta-Hemipinsäure konnte ich in folgender Weise als solche charakterisieren. Einmal ist die Verschiedenheit der bei ihr beobachteten Schmelzpunkte sehr charakteristisch; ich habe sowohl Schmelzpunkte von 172° wie 185° und 195° für den scheinbar einheitlichen Körper beobachtet.

Auf jene wechselnden Schmelzpunkte weisen nicht nur Dobbie und Lauder[1]) hin, sondern auch Goldschmiedt, der die m-Hemipinsäure aus dem Papaverin erhielt und hier auch Unterschiede von über 20° feststellen konnte je nach der Art des Erhitzens.

Da die Menge der erhaltenen m-Hemipinsäure für eine Elementaranalyse nicht ausreichte, die einzelnen Krystalle aber sehr wohl ausgebildet waren, so war die Möglichkeit gegeben, sie auf krystallographischem Wege identifizieren zu können, zumal Hemipinsäure und m-Hemipinsäure gemessen sind. Während Hemipinsäure im monoklinen System krystallisiert, ist für die m-Hemipinsäure das rhombische charakteristisch.

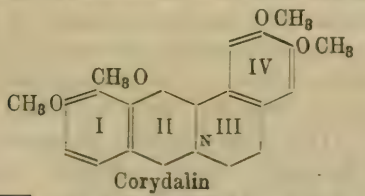
Herr Privatdozent Dr. Sachs-Breslau war so liebenswürdig, die krystallographische Untersuchung auszuführen, er teilt darüber folgendes mit:

„Das Krystallsystem der vorliegenden Krystalle ist das rhombische. Es wurden zwei Tafelformen und zwei Prismenformen beobachtet, von welch letzteren die eine nicht mit Sicherheit meßbar war, die andere einen Winkel von rund 40° bildet. Faßt man diese letztere als Vertikalprisma auf, so sind die Krystalle mit der m-Hemipinsäure identisch: ($mm' = 40°8$)[2]). Man muß dann die Tafelflächen als Basis und Querfläche auffassen, während an den untersuchten Krystallen der m-Hemipinsäure Basis und Längsfläche beobachtet worden sind, was aber nur einen Unterschied in der Ausbildungsweise der Krystalle, keinen Wesensunterschied ausmacht."

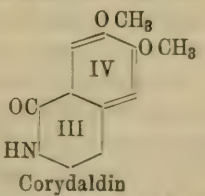
Hierdurch war also die Identität der m-Hemipinsäure festgestellt und eine Bestätigung der Angaben von Dobbie und Lauder gegeben.

C. Oxydation des Corydalins mit Kaliumpermanganat in der Kälte.

Wie nach H. Perkin[3]) aus dem Berberin durch Oxydation das Anhydrid der ω-Aminoäthylpiperonylkarbonsäure entsteht, so bildet sich nach Dobbie und Lauder aus dem Corydalin bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in der Kälte durch Zerstörung der Ringe I und II eine analoge Verbindung, die sie Corydaldin genannt haben:



Corydalin



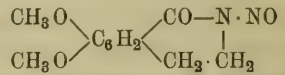
Corydaldin

[1]) Transact. of the Chem. Soc. 1894, Corydalin, part. IV.

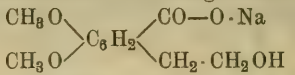
[2]) Brczina, Monatshefte f. Chemie IX, 770.

[3]) Journ. of the Chem. Soc. 57, [1013] 1890.

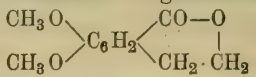
Das Corydaldin unterscheidet sich von dem Perkin'schen ω-Aminoäthylpiperonylkarbonsäureanhydrid dadurch, daß es an Stelle der Dioxymethylengruppe zwei Methoxylgruppen enthält. Durch Behandlung des Corydaldins mit salpetriger Säure erhielten die englischen Forscher ein Nitrosoderivat



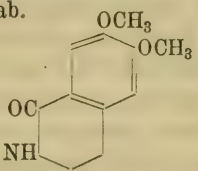
welches sie durch Erwärmen mit Natronlauge in ein Natronsalz überführten



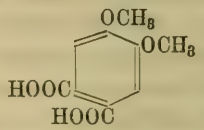
das beim Behandeln mit Salzsäure folgendes Anhydrid lieferte:



Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhielten Dobbie und Lauder aus jenem Anhydrid m-Hemipinsäure. Die m-Hemipinsäure leitet sich also hier aus dem Benzolring des Isochinolinkerns des Corydaldins ab.



Corydaldin



m-Hemipinsäure.

Durch die Darstellung des Corydaldins haben Dobbie und Lauder die Anwesenheit eines Isochinolinkerns im Corydalin bewiesen und damit für die nahe Verwandtschaft dieses Alkaloides mit dem Berberin, Narkotin, Papaverin und Hydrastin einen neuen Beweis erbracht.

Zur Darstellung des Corydaldins verfuhr ich nach den Angaben von Dobbie und Lauder[1]).

10 g Corydalin wurden in einem Mörser mit 1 l Wasser nach und nach angerieben und diese Anreibung in ein hohes zylindrisches Gefäß gebracht. 18 g Kaliumpermanganat löste ich in ½ l Wasser und ließ diese Lösung aus einem Scheidetrichter allmählich zu jener Anreibung von Corydalin tropfen, während ich diese durch ein Rührwerk in beständiger Bewegung erhielt. Das Eintropfenlassen der Kaliumpermanganatlösung wurde so geleitet, daß die Lösung in etwa 48 Stunden eingetragen war. Das ausgeschiedene Mangansuperoxyd, aus dem ich übrigens nach Befolgung dieser Vorschrift durch Ausziehen mit Alkohol noch unverändertes Corydalin erhalten habe, wurde abfiltriert und die farblose Lösung eingedampft.

[1]) Transact. of the Chem. Soc. 1899, S. 673.

Als sie auf ungefähr 200,0 eingedampft war, zog ich sie im Extraktionsapparat nach Katz mit Chloroform aus. Diesen Auszug ließ ich in einer flachen Schale vor dem Gebläse verdunsten. Es hinterblieb ein gummiartiger gelbbraun gefärbter Rückstand, dem das Corydaldin durch Behandeln mit kaltem Wasser entzogen wurde. Diese Lösung war ebenfalls braun gefärbt und hinterließ beim Stehen im Exsiccator Krystalle, die den Schmp. 171° zeigten. Die Ausbeute betrug 0,41 g. Der gummiartige mit Wasser ausgezogene Rückstand wurde jetzt in Alkohol gelöst und so nochmals 0,2 Krystalle vom Schmp. 171° erhalten, so daß ich aus 10,0 Corydalin 0,61 g Corydaldin erhalten hatte. Bei einem zweiten in gleicher Weise ausgeführten Versuch war die Ausbeute noch etwas günstiger, sie betrug 0,82 g.

Hiernach stellte sich die Ausbeute auf 6—8 %, während Dobbie und Lauder eine solche von 4—5 % angeben. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich das Corydaldin in sehr gut ausgebildeten, stark lichtbrechenden Krystallen, die zuweilen etwas violett gefärbt erschienen, etwa wie ein Amethyst. Den von Dobbie und Lauder angegebenen Schmelzpunkt erreichten sie aber nicht, sondern waren stets bei 173° schon geschmolzen.

Einige besonders gut ausgebildete Krystalle isolierte ich und ließ sie in einer alkoholischen Lösung des Corydaldins weiter wachsen.

Herr Privatdozent Dr. Sachs-Breslau hatte die Liebenswürdigkeit dieselben zu messen. Er teilt darüber folgendes mit:

„Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$a : b : c = 1{,}6181 : 1 : 2{,}7827$; $\beta = 125° 52'$.

Beobachtete Formen:

$c = [001]$, $a = [100]$, $m = [110]$, $n = [011]$, $x = [\bar{1}01]$.

Die farblosen, durchsichtigen, glasglänzenden Krystalle sind meist gestreckt nach der Klinoachse und tafelig nach der Basis, seltener nach der Vertikalachse gestreckt und tafelig nach einer Fläche des Vertikalprismas. Die Querfläche tritt zurück oder fehlt auch bisweilen. Die Basis herrscht vor dem Orthodoma vor.

Winkeltabelle.

		Ber.	Beob.
m : m	= (110) : ($1\bar{1}0$) =	—	*105° 20'
a : c	= (100) : (001) =	—	*54° 8'
m : c	= (110) : (001) =	69° 11'	69° 5'
c : n	= (001) : (011) =	—	*66° 5'
m : n	= (110) : (011) =	29° 26'	29° 30'
m : n	= ($1\bar{1}0$) : (011) =	54° 21'	54° 15'
c : c	= (001) : ($\bar{1}01$) =	90° 19'	90° 25'
x : n	= ($\bar{1}01$) : (011) =	90° 8'	90° 18'

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Achsen die Symmetrieebene.

Durch Basis und Querfläche wurde der spitze optische Achsenwinkel für gelbes Licht in Zedernholzöl (dessen Berechnungsquotient $n_{Na} = 1{,}5033$) zu 79° 55 gemessen."

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

0,2272 g verloren nach einander über Schwefelsäure und bei 100° getrocknet nichts.

0,2222 g Substanz gaben 0,1410 g H_2O und 0,5191 g CO_2.

0,2728 „ „ „ 16,2 ccm N bei 17° und 748 mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_3$:	Gefunden:
C = 63,7	63,7%
H = 6,3	6,6 „
N = 6,8	6,8 „.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Das durch vorsichtige Oxydation sich bildende Dehydrocorydalin ist eine quartäre Base; ihre Pseudoform reagiert als Ketonbase.

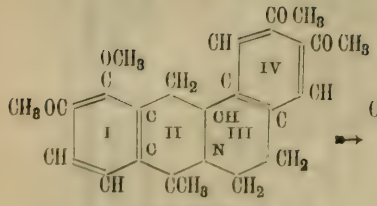
2. Durch Reduktion des Dehydrocorydalins entstehen zwei isomere inaktive Corydaline, eines vom Schmp. 135°, welches trotz nicht gelungener Spaltbarkeit dem Typus Traubensäure entspricht, und eines vom Schmp. 158° das der Mesoweinsäure analog ist. Letzteres konnte in die zwei Antipoden l- und d-Mesocorydalin zerlegt werden.

3. Die nach den Angaben von Dobbie und Marsden und Dobbie und Lauder ausgeführten Oxydationen ergaben folgendes:

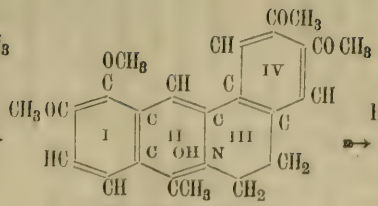
Bei der Oxydation des Corydalins mit verdünnter Salpetersäure wurden die Corydinsäure und Oxalsäure, bei der weiteren Oxydation der Corydinsäure mit heißer Kaliumpermanganatlösung Corydilsäure und m-Hemipinsäure erhalten. Die von den englischen Chemikern gefundene Methylpyridintrikarbonsäure habe ich als solche nicht in zur Analyse genügenden Mengen zu isolieren vermocht, sondern nur durch ihre charakteristischen Reaktionen nachweisen können. Bei der Oxydation des Corydalins mit Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur erhielt ich das Corydaldin.

Abgesehen von Geringfügigkeiten, die auf die Anschauung über die Konstitution des Corydalins ohne Einfluß sind, ergibt sich also schöne Uebereinstimmung meiner Resultate mit denen der genannten englischen Forscher, sodaß die Schlüsse, welch letztere in Transact. of the Chem. Soc. Vol. 81, 1902, p. 145 ff. eingehend begründen, zu Recht bestehen. Nachstehende Tabelle gibt ein anschauliches Bild der genetischen Beziehungen und beweist die Existenz der vier Ringe.

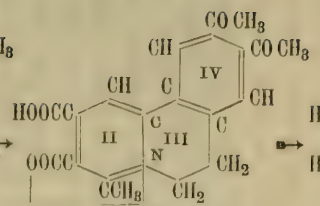
Damit ist die Konstitution, so weit sie durch Abbau klar gelegt werden kann, ermittelt. Die einzige noch unentschiedene Frage, betreffend die Stellung der Methylgruppen im Kern I, ob, wie in der Formel, oben oder aber unten, würde nur durch Synthese ihre Lösung finden können.



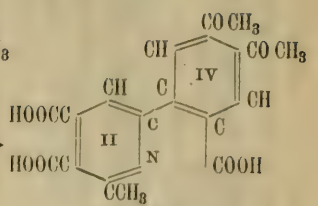
Corydalin



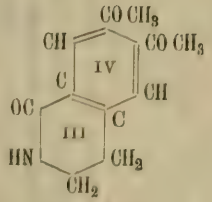
Dehydrocorydalin



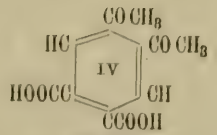
Corydinsäure



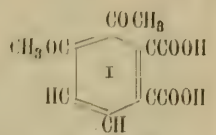
Corydilsäure



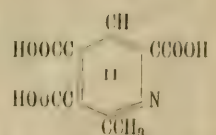
Corydaldin



m-Hemipinsäure



o-Hemipinsäure



Methylpyridintrikarbonsäure.

Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Strassburg i. E.

Ueber den Einfluss alkalischer Substanzen auf Vorgänge der spontanen Oxydation.

Von Ed. Schaer.

(Eingegangen den 7. III. 1905.)

Die Erscheinungen der spontanen Oxydation oder „Autoxydation", deren Studium zuerst durch C. F. Schönbein in den fünfziger und sechziger Jahren des letzten Jahrhunderts systematisch begonnen und nach längerer relativer Pause im letzten Jahrzehnt wieder an die Hand genommen wurde[1]), lassen sich bei den verschiedensten pharmazeutisch-chemischen Arbeiten so oft beobachten, daß es wohl angezeigt erscheinen mag, neuere Erfahrungen auf diesem Gebiete auch in einer pharmazeutischen Zeitschrift zu besprechen. Es liegt dies um so näher, als eine Anzahl chemischer Verbindungen, bei denen sich die Autoxydation in besonders charakteristischer Weise, namentlich durch Farbänderungen, äußert, entweder Bestandteile von Arzneistoffen sind oder zu solchen in ganz nahen Beziehungen stehen. In der Tat genügt es, auf das den spontanen Oxydationen zukommende wissenschaftlich-pharmazeutische Interesse durch die einfache Erinnerung an die Beobachtungen hinzuweisen, die jeder in der Praxis stehende Pharmazeut bei der Bereitung der verschiedensten alkoholischen und insbesondere der wässerigen pharmazeutischen Extrakte gemacht haben muß. Es wird dabei keiner tiefgründigen Ueberlegung bedürfen, um Angesichts der oft enormen Differenz zwischen der Färbung der Auszüge und derjenigen des fertigen Präparates zu der Ueberzeugung zu gelangen, daß dieselbe keineswegs immer durch die Konzentration der Lösungen bis zu extraktförmiger oder fester Konsistenz erklärt werden kann, sondern in zahlreichen Fällen auf chemische Vorgänge, bezw. auf oxydative Veränderungen einzelner in der Extraktlösung vorhandener Stoffe hindeutet. Und in besonderem Maße wird ja auch eine solche Ansicht

[1]) Siehe in erster Linie: C. Engler und J. Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, Braunschweig 1904; ferner Manchot, Ueber freiwillige Oxydation (Habilitationsschrift), Leipzig 1900, sowie Liebig's Ann. d. Chem. 325, 93.

beiläufig durch die vielfach weit hellere Farbe der im Vakuum abgedampften Extrakte gestützt, während andererseits gewisse in etwas primitiver Weise hergestellte Extrakte, wie Succus Liquir., Catechu, Extr. Ratanh. americ. usw. in so ausgiebigem Grade gefärbt erscheinen, daß sie gelegentlich auch als Färbemittel benützt werden! In der Tat enthalten manche aus Drogen hergestellte alkoholische oder wässerige Extraktflüssigkeiten nicht selten erheblichere Mengen gerade solcher Verbindungen aus der Gruppe der Gerbstoffe, der niederen und höheren Phenole, der Chromogene etc., welche unter gewissen Bedingungen durch besonders auffallende spontane Oxydation und öfters damit verbundene Farbenänderungen sich auszeichnen. Im allgemeinen gesprochen dürfte die Zahl der nach den gewöhnlichen Pharmakopöevorschriften dargestellten Extrakte relativ gering sein, die neben den in den Pflanzenstoffen präformierten Bestandteilen nicht auch mehr oder weniger intensiv gefärbte Oxydationsprodukte derselben enthielten, welche in ihrer Färbekraft nicht selten an künstliche Farbstoffe erinnern. Bei Erwähnung dieser Tatsache soll von dem Umstande zunächst ganz abgesehen werden, daß bei vielen arzneilichen Rohstoffen schon während der Gewinnung und Trocknung mehr oder weniger eingreifende Vorgänge der Autoxydation eingeleitet werden; man denke beispielsweise nur an den Uebergang des weißlichen Papavermilchsaftes in das tief braun gefärbte Opium, in welchem sich noch faßbare Reste des präformierten Chromogens ohne Schwierigkeit nachweisen lassen[1]).

Selbstverständlich kann bei der Beschränkung, die den Abhandlungen einer Fachschrift naturgemäß auferlegt werden muß, nicht daran gedacht werden, an dieser Stelle auf die Ergebnisse älterer und neuester Untersuchungen über die Autoxydation anorganischer und organischer Substanzen und auf die sich daran knüpfenden Hypothesen und theoretischen Anschauungen näher einzutreten, wie sich solche z. B. in den älteren Arbeiten Schönbein's, sowie in den neueren von Engler, Manchot und anderen Chemikern niedergelegt finden. Es soll vielmehr nur von einigen neueren Beobachtungen die Rede sein, welche dazu bestimmt sein können, ergänzend und erweiternd an die Seite bisheriger Erfahrungen zu treten und in pharmazeutischen Kreisen die weitere Verfolgung von Erscheinungen der spontanen Oxydation anzuregen, die gelegentlich auch von einer gewissen praktischen Bedeutung sind.

[1]) Die Frage der Beteiligung von Enzymen (insbesondere Oxydasen) bei Farbveränderungen frischer Pflanzenteile soll hier unerörtert bleiben. (Vergl. z. B. über Pilzoxydation die älteren Arbeiten Schönbein's, sowie die neueren Studien von Bertrand und Bourquelot; siehe auch Tschirch, Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1905, S. 125.)

Bei der seit Jahren von mir angestrebten Auffindung und experimentellen Ergänzung so mancher interessanter Tatsachen, die sich namentlich in den Schönbein'schen Schriften, leider nur allzusehr zerstreut, vorfinden, drängte sich mehr und mehr die Ueberzeugung auf, daß der längst bekannte und in den chemischen Laboratorien bei den „Oxydationen in alkalischer Lösung" vielfach verwertete fördernde Einfluß alkalischer Reaktion auf Oxydationsvorgänge nach zwei Richtungen eine weit allgemeinere und verbreitetere Erscheinung darstellt, als bisher meist angenommen wurde. Denn einmal trifft diese generelle die Oxydation begünstigende Wirkung alkalischer Stoffe nicht allein bei Oxydationen mit den allerverschiedensten direkt oder indirekt Sauerstoff abgebenden chemischen Substanzen, sondern ebenso bei den „Autoxydationen" („spontanen Oxydationen"), sowie bei den „intramolekularen Oxydationen" („inneren Verbrennungen") zu; und des weitern ist der genannte die Oxydation befördernde Einfluß keineswegs an die Gegenwart stärkerer Alkalien oder an konzentriertere Lösungen alkalischer Stoffe gebunden, sondern erstreckt sich auf ein ungeahnt weites Gebiet der heterogensten Substanzen mit höchst verschieden ausgeprägter alkalischer Reaktion[1]), wie er sich auch in großen Verdünnungen gelöster alkalischer Stoffe konstatieren läßt.

Während es sich bei zahlreichen, ja bei fast allen in der chemischen und technisch-chemischen Literatur erwähnten „Oxydationen in alkalischer Lösung" um die Gegenwart eigentlicher Alkalien (Hydrate der Alkalien und alkalischen Erden sowie lösliche Karbonate und Ammoniak) und um deren Verwendung in relativ größeren, öfters überschüssigen Mengen handelt, kommen bei den hier zu besprechenden Oxydationen lediglich schwächer wirkende alkalische Substanzen in Betracht und letztere wurden überdies stets in sehr kleinen Mengen angewendet in der Weise, daß beispielsweise auf 10 g der zu spontaner Oxydation (bei gewöhnlicher Temperatur) angesetzten Lösungen 1—5 mg des alkalischen Stoffes (Pflanzenbasen, Ammoniakderivate, alkalisch reagierende Salze etc.) beigefügt wurden.

Die Veranlassung zur Anstellung zahlreicher Versuchsreihen, aus welchen hier nur einige der wichtigeren Ergebnisse mitgeteilt werden

[1]) In der Tat erweist sich der fördernde und „aktivierende" Einfluß alkalischer Stoffe bei gewissen Oxydationsvorgängen nicht selten als ein sehr empfindliches Kriterium alkalischer (oder auch amphoterer) Reaktion bei Substanzen, welche auf die gewöhnlichen Indikatoren (Pflanzenfarben und künstliche Farbstoffe) ohne sichtbare Wirkung sind.

sollen, lag in einer größeren Anzahl früherer Beobachtungen[1]) über den Einfluß selbst kleinster Mengen alkalischer Stoffe auf das Oxydationsvermögen gewisser Metallsalze, sowie in einigen mehr vorläufigen Versuchen über die Beschleunigung und Verstärkung der spontanen Oxydation gewisser Substanzen wie Pyrogallol, Gallusgerbsäure und Chinon.

Zur Anhandnahme neuer Versuche, bei denen auch der hier nicht näher zu erörternde Einfluß der Wärme sowie des Lichtes berücksichtigt wurde, wählte ich eine kleinere Anzahl oxydationsfähiger organischer Substanzen, nämlich 1. Gallusgerbsäure, 2. Pyrogallol, 3. Chinon, (p-Benzochinon), 4. Aloin (Isobarbaloin von Léger), 5. Chrysarobin, 6. Brasilin. Diese teils den homokarbozyklischen, teils den heterozyklischen aromatischen Verbindungen zugehörigen Substanzen können als Vertreter jener zahlreichen phenol- oder auch chinonartigen Benzol-, Anthracen- und Pyronderivate gelten, denen in der Pflanzenwelt eine große Verbreitung zukommt und die deshalb sowohl als gefärbte, wie als farblose Stoffe mit Chromogencharakter in die Auszüge aus Pflanzenstoffen eintreten und sodann bei deren Verarbeitung sehr oft zu mehr oder weniger auffallenden Farbveränderungen Anlaß

---

[1]) Vergl. meine Abhandlungen: a) Ueber Oxydationswirkungen der Kupfersalze; diese Zeitschrift Bd. 239 (1901), 610.

b) Ueber aktivierende Wirkungen von reduzierenden Substanzen, kolloidalen Edelmetallen und bas. Stoffen auf oxydierende Verbindungen; Liebig's Ann. d. Chemie Bd. 323 (1902), 32.

c) Neue Beobachtungen über die Biuretreaktion und die Zuckerreaktion mit Kupferoxyd in alkalischer Lösung; Fresenius Ztschr. f. analyt. Chemie 42 (1903), 1.

d) Ueber die Einwirkung anorganischer und organischer alkalischer Substanzen auf das Oxydationsvermögen der Metallsalze; Verh. der naturf. Ges. in Basel, Bd. XVI (1903), 70.

e) Ueber die Erhöhung der oxydierenden Wirkung gewisser Metallsalze durch alkalische Substanzen, insbesondere durch Pflanzenbasen; diese Zeitschr. 241 (1903), 401.

f) Ueber Erscheinungen der spontanen und der inneren Oxydation Verh. d. Schweiz. Naturf.-Ges. (Winterthur), 1904, ferner:

g) E. Feder, Ueber die Einwirkung von Alkaloiden auf gewisse Oxydationsvorgänge; diese Zeitschr. 242 (1904), 680 (Auszug aus der Inaug.-Dissertation, Straßburg 1904: Beiträge zur Kenntnis der Basicität der Alkaloide, geprüft an ihren Wirkungen auf gewisse Oxydationsvorgänge).

[2]) Mit diesem Ausdrucke mögen besonders organische basische Verbindungen bezeichnet werden, welche, wie z. B. fast alle Pflanzenbasen ohne Wirkung auf Phenolphthalein oder Kurkuma oder wie etwa Koffein und Narkotin ohne Wirkung selbst auf relativ empfindlichere Indikatoren wie Lakmus, Kochenillrot, Haematoxylin usw. sind.

geben, sobald dieselben dem Prozesse einer spontanen Oxydation anheimfallen. Die starke Beschleunigung der Autoxydation der oben genannten Stoffe durch Zusatz stärkerer Alkalien ist längst bekannt; weniger bekannt dürfte aber der ihre Autoxydation zum Teil mächtig fördernde Einfluß mancher schwächer alkalischer Substanzen[2]) in kleinen, öfters minimalen Mengen sein, obwohl gerade hier die Erklärung so mancher bei pharmazeutischen und phytochemischen Arbeiten beobachteter Erscheinungen einzusetzen hat.

I. Gallusgerbsäure.

Das Verhalten dieser offizinellen Gerbsäure ist mehr oder weniger typisch für die große Zahl anderer, verschiedenen Gruppen von Benzolderivaten angehörender Gerbstoffe, welche eine so große Rolle unter den Inhaltsstoffen pharmazeutischer Drogen spielen und in ihren Oxydationsprodukten, den sog. Phlobaphenen so manchen getrockneten Wurzeln, Hölzern, Rinden usw., deren Gewebe im frischen Zustande relativ wenig gefärbt sind (Chinarinden, Kolanuß u. a.), intensive Färbungen verleihen. Die Empfindlichkeit solcher in zahlreichen Arzneistoffen vorkommender Gerbsäuren auf Alkalien, d. h. deren rasche Oxydation in alkalischer Lösung unter Ueberführung in stark gefärbte Produkte tritt unter anderem in besonders deutlicher Weise bei mikroskopischen Untersuchungen solcher Drogen zu Tage, wenn die Schnitte derselben zum Zwecke der Aufstellung und Entfernung störender Substanzen, wie Stärke und harzartige Körper, mit verdünnten Alkalilaugen behandelt werden. Es läßt sich dabei leicht beobachten, wie selbst nach mehrmaliger Einwirkung der Alkalilösung, welche tief gefärbt von den Drogenschnitten abläuft, immer wieder bei neuem Zusatze starke Nachdunkelung eintritt, nachdem die in der trockenen Droge bereits gebildeten Gerbstoffoxydations- und Spaltungsprodukte längst zum größten Teile in Lösung gegangen sind.

Von der Gallusgerbsäure ist längst bekannt, daß ihre Lösung in Wasser nach Zusatz selbst verdünnter stärkerer Alkalien bald eine zunächst grünliche, dann in Braungelb übergehende Färbung schon in der Kälte, erheblich rascher in der Wärme annimmt. Wird eine verdünnte Tanninlösung mit 1 oder 2% Gehalt oder auch noch schwächer

a) mit kleinen Mengen einer anorganischen Säure (Schwefelsäure) oder einer stärkeren organischen Säure (Essigsäure) angesäuert,

b) neutral belassen (wobei freilich zu bemerken ist, daß die Gallusgerbsäure in wässriger Lösung schwach, aber doch deutlich sauer reagiert),

c) mit kleinen Mengen stärker alkalischer Stoffe, wie z. B. Alkalikarbonaten versetzt, so zeigen die Lösungen folgendes Verhalten.

Die saure Lösung (a) dunkelt sehr langsam, meist erst nach vielen Tagen zu dunkelgelber Färbung nach, welcher Prozeß durch Erwärmung, wenn auch nicht in sehr auffallendem Grade, beschleunigt wird. Merklich rascher vollzieht sich die spontane Oxydation bei der nicht angesäuerten Lösung (b), obwohl dieselbe erwähntermaßen saure Reaktion aufweist. Es tritt in 12—24 Stunden starke Nachdunklung ein, besonders wenn die Lösung einige Zeit auf dem Wasserbade verweilt. Die mit Alkali versetzte Lösung (c) unterliegt sehr bald in der Kälte, viel rascher noch bei Erwärmung der schon oben angeführten Nachdunkelung nach grünbraun. Es ist hierbei, wie überhaupt bei den Autoxydations-Versuchen mit allen übrigen Lösungen selbstverständlich, daß die Intensität der Verfärbungen von den Bedingungen des Luftzutrittes abhängig ist und demnach je nach Anwendung offener Schalen oder offener Kolben innerhalb gewisser Grenzen schwanken wird. Bei den hier zu erwähnenden Beobachtungen handelt es sich vorwiegend um Versuche in Glaskolben.

Bemerkenswert erscheint nun die Tatsache, daß selbst der Zusatz kleiner Mengen vieler schwach alkalischer Substanzen zu der Tanninlösung eine relativ starke, besonders in der Wärme rasch erfolgende Nachdunklung bewirkt. Zu diesen Stoffen gehören nicht allein schwach alkalisch reagierende, schwer lösliche Oxyde, wie Magnesiumoxyd, sondern namentlich die leicht dissozierbaren Neutralsalze, welche sich in Lösung wie schwach alkalisch reagierende Salze verhalten, so z. B. Natriumsalicylat, Natriumacetat, Morphinacetat, Ammoniumnitrit. Aber auch verschiedene freie Alkaloide, unter welchen zunächst nur etwa Veratrin, Chinin, Atropin genannt sein mögen, veranlassen bei Zusatz von nur wenigen Milligrammen zu 30 bis 50 g Gallusgerbsäure-Lösung in relativ kurzer Zeit, namentlich bei gelinder Erwärmung (unter Vergleich mit einer neutralen Tanninlösung) eine Verfärbung nach braungelb, auch dann, wenn die sich bildende Verbindung des Alkaloides mit Gerbsäure im Ueberschusse der letzteren nicht klar löslich ist.

Auf das Verhalten des oben genannten Ammoniumnitrits wird am Schlusse nochmals zurückzukommen sein.

2. Pyrogallol.

In noch viel auffälligerem Grade zeigt sich die Beschleunigung der spontanen Oxydation selbst durch sehr schwach alkalisch reagierende Stoffe bei Pyrogallol, dessen heftige Anziehung gasförmigen Sauerstoffes in stark alkalischer Lösung längst bekannt und benützt ist und das auch wegen der starken Bräunung durch gewisse Formen gebundenen Sauerstoffs namentlich durch Schönbein als Reagens auf

sogenannte Ozonide, d. h. wie Ozon wirkende Sauerstoffverbindungen verwendet wurde.

Die stärker verdünnten Pyrogallollösungen (von 0,1—0,5 Prozent Gehalt) zeigen in der Tat sowohl beim Stehen in der Kälte als bei Erwärmung (unter Ersatz des verdunstenden Wassers) ein sehr verschiedenes Verhalten, wenn dieselben

a) mit kleinen Mengen einer anorganischen oder organischen Säure versetzt (s. o. bei Gallusgerbsäure),

b) neutral belassen,

c) mit kleinen Zusätzen von stärker oder schwächer alkalischen Stoffen versehen werden.

Während die angesäuerte Lösung längere Zeit keine Veränderung erleidet und selbst bei Erwärmung noch farblos bleibt, nimmt die neutrale Lösung bei längerem Stehen in etwas niederer Temperatur, viel rascher bei Erwärmung auf Digestionstemperatur, zunächst gelbe, dann gelbbraune Färbung an. Wird eine Pyrogallollösung in sauerstofffreiem bezw. durch längeres Kochen von Luft befreitem Wasser mit rektifiziertem Petroläther überschichtet und in der Kälte aufbewahrt, so nimmt die Lösung allmählich leicht strohgelbe Färbung an, welche wochenlang so verbleibt. Diese Beobachtung liefert den kaum mehr notwendigen Beweis, daß es sich bei der braunen Verfärbung der Pyrogallollösung um Autoxydation handelt und bestätigt überdies die große Empfindlichkeit dieser Verbindung selbst für minimale Sauerstoffmengen, die durch die erwähnten Cautelen sich nicht vollkommen ausschließen lassen, selbst wenn die Gefäße mit der Flüssigkeit angefüllt sind.

Die mit kleinen Mengen stark alkalischer Substanzen (Alkalihydrate, Alkalikarbonate, Ammoniak) versetzten Pyrogallollösungen bräunen sich sofort schon in der Kälte, während dies bei Zusatz entsprechender Mengen ganz schwach alkalischer Stoffe in gewöhnlicher Temperatur erst nach einiger Zeit, viel rascher bei gleichzeitiger Erwärmung geschieht. Es ist dies z. B. der Fall bei kleinen Zusätzen von basischem Magnesiumkarbonat, Magnesiumoxyd, Kalium- und Natriumacetat, auch Morphiumacetat, Ammoniumacetat und Ammoniumnitrit, Borax, sowie von Atropin, Chinin, Veratrin und manchen anderen Alkaloiden, ja selbst noch deutlich, wenn auch weniger rasch eintretend, bei Koffein und Theobromin. Der große Unterschied in dem Verhalten saurer, neutraler und alkalisch gemachter Pyrogallollösungen trat u. a. sehr deutlich in vier Parallelversuchen hervor, bei denen 400 g einer Lösung, die 1 g Pyrogallol enthielten, in 4 Portionen geteilt und

a) mit sehr wenig Schwefelsäure angesäuert,

b) neutral belassen,

c) mit 1 cg Atropin, in etwas Alkohol gelöst, versetzt,

d) mit 20 Tropfen einer 20 prozentigen Sodalösung vermischt wurden.

Nach dreitägigem Stehen unter Luftzutritt war a farblos geblieben, Lösung b hatte stark gelbbraune Färbung angenommen, Lösung c war braungefärbt und Lösung d zeigte eine tiefbraune Farbe. In den drei Lösungen b, c und d ließ sich, nach Ausfällung des noch unverändert gebliebenen Pyrogallols mittels Bleiacetat die s. Zt. zuerst von Schönbein beobachtete Bildung von Wasserstoffperoxyd zwar nicht mit Chromsäure und Aether, jedoch durch die Entfärbung von Indigolösung (unter Zusatz kleinster Mengen Ferrosalz), sowie durch Bläuung der Jodkaliumstärkelösung (gleichfalls unter Mitwirkung von etwas Ferrosalz) konstatieren.

3. Chinon.

Daß die spontane Veränderung, welche wässerige oder alkoholisch-wässerige Chinonlösung unter bald eintretender und rasch zunehmender Bräunung erleidet, als eine kompliziertere Erscheinung aufzufassen ist, ist von mir schon in dem oben zitierten Vortrage (Ueber Erscheinungen der spontanen und der inneren Oxydation 1904) gezeigt worden. Es wurde darauf hingewiesen, daß einerseits auch bei gänzlichem Sauerstoffabschluß, eine intramolekulare Oxydation des Chinons stattfindet, bei welcher sich ein Teil des Chinonsauerstoffs beteiligt, daß aber andererseits bei Zutritt atmosphärischen Sauerstoffs auch eine spontane Oxydation unter Sauerstoffaufnahme vor sich geht, so daß sich beim Stehen der Chinonlösungen unter gewöhnlichen Umständen beide Vorgänge in ihren Wirkungen (d. h. in dem Uebergange von der zitronengelben zur dunkelbraunen Färbung, sowie in der Abnahme der oxydierenden Eigenschaften der Chinonlösung) addieren.

Zu der oxydierenden Wirkung des Chinons (Bläuung der Guajakharzlösung, sowie der angesäuerten Jodkaliumstärkelösung, Rötung der Aloinlösung, Bräunung der Pyrogallollösung usw.), sowie zu der Erscheinung einer mit Bräunung verbundenen inneren Oxydation (auf Kosten des im Chinon enthaltenen Sauerstoffes, welche an das Verhalten anderer labiler, superoxydartiger Verbindungen wie Guajakblau und Aloinrot (unter spontaner Entfärbung) erinnert, gesellt sich bei dieser merkwürdigen Substanz noch die Eigenschaft auffälliger Oxydierbarkeit, die sich in einem starken Reduktionsvermögen gegenüber gewissen Oxydationsmitteln wie Chromsäure, Permanganate etc. (unter Bräunung der Chinonlösung) sowie in einer aktivierenden

Wirkung auf freien Sauerstoff und einer gleichfalls unter Bräunung erfolgenden Autoxydation manifestiert.

Schon vor einiger Zeit ist von mir beobachtet und neuerdings durch Versuche von E. Feder (siehe die oben zitierte Inaugural-Dissertation 1904, S. 93) bestätigt worden, daß frische Chinonlösungen, mit Wasser hergestellt, das durch längeres Auskochen und Durchleiten reiner Kohlensäure von atmosphärischem Sauerstoff tunlichst befreit war, und mit flüssigem Parraffin oder rektifiziertem Petroläther überschichtet, nicht allein durch Erwärmung oder direkte Lichtbestrahlung innerhalb weniger Minuten stark braune Färbung annehmen, sondern daß diese Farbveränderung auch bei gewöhnlicher Temperatur und unter Lichtabschluß in kurzer Zeit in mehr oder weniger intensiver Weise sowohl durch stärkere Alkalien wie Natronhydrat oder alkalisch reagierende Salze, wie Natriumphosphat, als auch durch zahlreiche teils stark, teils schwach oder kaum alkalisch reagierende organische Stoffe (Piperidin, Methylamin, Propylamin, Atropin, Brucin, Chinin, Cinchonidin, Nikotin, Akonitin, Antipyrin) herbeigeführt wird, woraus sich ergibt, daß jener Vorgang der „inneren Oxydation", ohne Sauerstoffzutritt von außen, durch die verschiedensten basischen Substanzen — und zwar, wie die Beobachtung lehrt, auch durch kleine Mengen derselben — in augenfälligster Weise gefördert wird.

Merklich rascher und intensiver tritt jedoch die Bräunung des gelösten Chinons ein, wenn die Lösung in lufthaltigem Wasser vorgenommen und weiterer Luftzutritt gewährt wird. Neben der von Gegenwart und Zufuhr atmosphärischen Sauerstoffs unabhängigen „inneren Oxydation" findet dann unter Anziehung von gasförmigem Sauerstoff auch Autoxydation statt und die Chinonlösung verhält sich analog einer in spontaner Oxydation begriffenen Pyrogallollösung, welch letztere sich von der Chinonlösung hauptsächlich dadurch unterscheidet, daß hier keine intramolekulare Oxydation, sondern nur „Autoxydation" Platz greift und deshalb bei vollständigem Sauerstoffabschluß eine frische, farblose Pyrogallollösung während längerer Zeit unverändert bleibt oder höchstens gelbliche Färbung annimmt, wenn die Flüssigkeit noch Spuren von Luftsauerstoff enthielt.

Eine vor Staub geschützte, aber der atmosphärischen Luft zugängliche Chinonlösung erleidet schon in der Kälte sehr bald eine Verfärbung, zunächst in schmutzig-grün, dann in braun-violett und endlich braun-schwarz (mit späterer Abscheidung eines dunkelbraunen Sediments), wenn derselben auch nur kleinste Mengen aller derjenigen alkalischen Substanzen zugesetzt worden sind, welche nach Feders und meinen Beobachtungen nicht allein die innere Oxydation der luftfreien Chinonlösung beschleunigen, sodann auch die spontane Oxydation

einer Pyrogallollösung befördern: Natronhydrat, Kalkhydrat, Magnesiumoxyd, Natrium-, Baryum-, Calciumkarbonat, off. Natriumphosphat, Ammonium-Natriumphosphat (Phosphorsalz), Borax, Ammoniumnitrit; Methylamin, Propylamin, Triaethylamin, Piperidin; Atropin, Chinin, Kodein, Morphin, Strychnin, Veratrin, Brucin, Kokain, Koniin, Nikotin, Akonitin, Physostigmin, Skopolamin, Papaverin, Pilokarpin, ja selbst das an und für sich nicht alkalisch reagierende Kreatin. Das geschilderte eigentümliche Verhalten der Chinonlösung ist in der Tat besonders dazu geeignet, nicht nur die Gegenwart selbst schwach basischer Stoffe nachzuweisen, sondern auch an ein und derselben Verbindung (ähnlich wie beim Hydroperoxyd) sowohl das Oxydations- als das Reduktionsvermögen, sowie die Vorgänge der inneren Oxydation und der spontanen Oxydation (Autoxydation) zu illustrieren.

4. Aloin.

Da nach den Untersuchungen von E. Léger unter den als „Aloine" zusammengefaßten Anthrachinon-Abkömmlingen speziell das in einigen Aloesorten neben anderen Aloinen vorkommende „Isobarbaloin" die Eigenschaft aufweist, durch oxydierende Einflüsse in einen tief himbeerrot gefärbten Körper von geringer Stabilität überzugehen, der s. Zt. zuerst von A. Klunge bei seiner Aloe-Kupfer-Blausäure-Reaktion beobachtet und später von mir als Aloinrot[1]) weiter beschrieben worden ist, so sind die zu erwähnenden Versuche teils mit reinem Isobarbaloin[2]), teils mit einem s. Zt. aus Barbadoes-Aloe in hiesigem Institute dargestellten, stark isobarbaloinhaltigen „Barbaloin" angestellt worden.

Aus zahlreichen frühern Beobachtungen ist bekannt, daß in manchen Fällen wässerige Aloelösungen schon beim Stehen, in viel auffälligerer Weise bei Erwärmung in weit höherem Grade als der Konzentration der Flüssigkeit entsprechen würde, nachdunkeln, was sich selbstverständlich noch schärfer konstatieren läßt, wenn während des Verdampfens bei Luftzutritt das verdunstende Wasser periodisch ersetzt wird. Da aber Aloelösungen, welche Isobarbaloin enthalten,

[1]) Vergl. meine Aufsätze: I. Ueber die Natur der Klunge'schen Aloe-Reaktion und die Oxydationswirkungen der Kupfersalze in Gegenwart von Cyanverbindungen I und II. Archiv d. Pharm. 238, (1900), S. 42 u. 279.

II. Ueber Guajakblau und Aloinrot, Verhdlgn. d. Basler natur. Ges. XIII, (1901), S. 287.

III. Ueber Blutreaktionen mit Guajakharz u. Aloin; Fresenius Ztschr. f. analyt. Chem. 42, (1903), S. 1.

[2]) Dieses Präparat verdanke ich der Güte des Herrn E. Léger, pharmacien en chef, Hôpital Beaujon, Paris.

stets noch andere braungelb gefärbte Stoffe mitführen, so läßt sich in Aloëlösungen die Bildung von Aloinrot durch spontane Oxydation in der Wärme nicht deutlich beobachten. Wohl aber gelingt dies in einwandfreier Weise bei Erwärmung reiner alkoholisch-wässeriger Lösungen des Isobarbaloins oder eines Barbaloins, welches einen nicht zu kleinen Prozentsatz von ersterem Körper enthält. Wird eine solche Lösung, welche etwa 5 Promille Isobarbaloin enthält, auch nur kurze Zeit auf Wasserbad-Temperatur gebracht, so geht die hellzitrongelbe Farbe der Flüssigkeit mehr und mehr in reines Himbeerrot, d. h. in die Färbung des Aloinrotes über. Wird die vorsichtige Erwärmung bis zum Maximum der Rotfärbung fortgesetzt und die Lösung daraufhin noch weiter erwärmt oder auch nach Abkühlung sich selbst überlassen, so nimmt die Rotfärbung allmählich ab und es scheidet sich unter Trübung eine bräunlich-gelbe Substanz ab, d. h. die rot gewordene Aloinlösung verhält sich dann so, wie ich dies (s. die oben zitierte Abhandlung in dieser Zeitschrift) für solche Aloinlösungen gezeigt habe, welche durch Oxydationsmittel (z. B. Kupfersalze mit Cyanwasserstoff, Superoxyde der Schwermetalle, Edelmetallsalze, Hydroperoxyd mit Kupfersalz usw.) stark gerötet, d. h. in Aloinrotlösungen übergeführt worden sind. Es tritt eine intramolekulare Oxydation des superoxydartigen Aloinrotes ein, wobei ein hellergefärbtes Aloinderivat gebildet und teilweise abgeschieden wird. Das Isobarbaloin vermag demnach, besonders in etwas höherer Temperatur freien Sauerstoff zu aktivieren und unter Autoxydation Aloinrot zu bilden.

Diese Veränderung geht aber, wie meine zahlreichen Versuche zeigen, wenn auch etwas langsamer, selbst in der Kälte vor sich. Wenn Lösungen von Isobarbaloin (1 Promille) oder von Barbaloin (s. o.) zu 5 Promille in Wasser (mit 10 Prozent Alkoholzusatz) unter Luftzutritt sich selbst überlassen bleiben, so tritt nach einigen Stunden eine deutlich rötliche Färbung auf, die nach einer gewissen Zeit ein Maximum, mit deutlich himbeerrotem Farbton, erreicht und später allmählich abblaßt. Diese spontane Oxydation des Aloins wird nun ebenfalls in sehr erheblichem Grade durch die Mehrzahl derjenigen stärker und schwächer basischen Substanzen beschleunigt und verstärkt, welche auch die Autoxydation des Pyrogallols, der Gerbsäure und des Chinons fördern, und es zeigt auch hier die mit kleinen Mengen einer alkalischen Substanz versetzte Aloinlösung ein wesentlich verschiedenes Verhalten gegenüber der neutral belassenen sowie der schwach angesäuerten Lösung. Als Beispiele mögen hier einige mit Pflanzenbasen und Ammoniakderivaten angestellte Versuche erwähnt werden. Wird eine Aloinlösung (entweder 1 Promille reines Isobarbaloin oder

5 Promille des oben genannten Barbadoes-Aloins) in alkoholhaltigem Wasser neutral belassen und unter den nötigen Cautelen dem Luftzutritt ausgesetzt, so tritt, je nach der kleinern oder größern Menge von atmosphärischer Luft, welche das Lösungswasser enthält, mehr oder weniger rasch, in der Regel nach 6 bis 12 Stunden eine schwache, aber deutlich wahrnehmbare rötliche Färbung ein, wobei in manchen Fällen eine Tendenz zur Rotfärbung sogar schon früher zu bemerken ist. Die rötliche Färbung nimmt bei längerem Stehen bis zu einem Punkte zu, wo ein entschieden himbeerroter Farbton vorhanden ist, um dann, wie schon oben bemerkt, nach längerer Zeit wieder zu einer bräunlich-gelben Färbung abzublassen.

Wird denselben Lösungen unmittelbar nach ihrer Herstellung eine kleine Menge Schwefelsäure oder auch Essigsäure bis zu deutlich saurer Reaktion zugesetzt, so bleiben dieselben, unter sonst genau gleichen Bedingungen, sehr lange Zeit unverändert, d. h. es bleibt die hellgelbe Färbung der Lösung selbst nach 24 Stunden bestehen, und meist läßt sich erst nach Verlauf von vielen Tagen ein kaum merkliches Nachdunkeln beobachten.[1])

Wesentlich anders verhalten sich jedoch die genannten Aloin-Lösungen, wenn nach der Herstellung kleine Quantitäten (von etwa 5 mg auf 20—25 g Lösung) der durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigten freien Alkaloide beigefügt werden. Unter diesen Umständen setzt die spontane Oxydation relativ rasch und energisch ein, und es färben sich die Lösungen je nach deren Gehalt an gelöster Luft bald schneller, bald langsamer zunächst rötlich und nach einiger Zeit intensiv himbeerrot. Bei Zusatz von Coniin und Piperidin war in kürzester Frist beginnende Rotfärbung zu bemerken, welche in 12 bis 24 Stunden in tiefroten Farbton überging; bei Atropin nahm die Lösung innerhalb 1 bis 2 Stunden deutliche Rotfärbung an: ebenso trat bei Zusatz von Triaethylamin nach 6 bis 12 Stunden eine intensiv himbeerrote Färbung auf, ja selbst bei dem so schwach basischen Koffein war innerhalb 6 bis 12 Stunden deutliche Rotfärbung zu konstatieren. In gleicher Weise wie die Pflanzenbasen wirken auch hier verschiedene in wässriger Lösung schwach alkalische Reaktion zeigende Salze, unter denen hier mit Rücksicht auf eine spätere Erörterung nur das Ammoniumnitrit angeführt werden soll.

[1]) An dieser Stelle möge nachträglich bemerkt werden, daß kleine Mengen von Schwefelsäure oder Essigsäure, sowie von anderen anorgan. und organischen Säuren auch in den Lösungen des Chinons die innere sowie die spontane Oxydation (s. o.) und die damit verbundenen Farbveränderungen während einer gewissen Zeit, wenn auch nicht so anhaltend wie bei Aloinlösungen hintanzuhalten bezw. zu verlangsamen vermögen.

5. Chrysarobin.

Bekanntlich ist diese ebenfalls zu den Anthrachinonderivaten zu zählende Verbindung aus dem Holze der amerikanischen Leguminose Andira Andaroba, nachdem dieselbe anfänglich mit Chrysophansäure verwechselt worden war, in neuerer Zeit zur Behandlung verschiedener Hautaffektionen in den Arzneischatz eingeführt worden. Zu den bekanntesten Eigenschaften des Chrysarobins gehört seine leichte Ueberführung in die genannte Chrysophansäure, sowohl durch Oxydationsmittel, wie etwa Salpetersäure, als besonders auch auf dem Wege der spontanen Oxydation in alkalischer Lösung. Beim Zusammenbringen der Substanz mit stärkeren Alkalien, wie Kalilauge, Ammoniakflüssigkeit, Kalkwasser entstehen zunächst rötlich-gelbe Lösungen, welche beim Schütteln mit Luft sehr bald in purpurrot bis violettrot gefärbte Flüssigkeiten übergehen, in welchen die betreffenden Alkaliverbindungen der Chrysophansäure nachweisbar sind. Auf diese unter Mitwirkung der alkalischen Gewebeflüssigkeiten unter Sauerstoffanziehung sich vollziehende Autoxydation des Chrysarobins werden denn auch vielfach, ähnlich wie bei den analogen dermatologischen Verwendungen des Pyrogallols, die spezifischen Heilwirkungen desselben zurückgeführt, sowie auch die charakteristischen, intensiven Hautverfärbungen bei Applikation des Chrysarobins ohne Zweifel damit in Verbindung stehen.

Allein auch im neutralen Zustande nehmen Chrysarobinlösungen, z. B. eine mit Hilfe von etwas Chloroform hergestellte alkoholische Lösung von 1 Promille Gehalt, nach einiger Zeit, in der Regel schon nach 12 bis 24 Stunden, eine andere Farbe an. Die anfänglich leicht grünlich-gelbe Färbung geht allmählich zunächst in orangegelb, dann in helles scharlachrot über, und später scheidet sich ein kermesrotes, in Ammoniak oder kaustischen Alkalien mit tief violettroter Farbe lösliches Sediment ab. Aus diesem Verhalten darf wohl geschlossen werden, daß bei der Autoxydation des Chrysarobins entweder nicht ausschließlich Chrysophansäure entsteht (welche im freien Zustande mit gelber Farbe löslich ist), oder daß die gebildete Chrysophansäure selbst wieder unter spontaner Oxydation in rotgefärbte Produkte übergeht.

Die genannten verdünnten weingeistigen Chrysarobinlösungen zeigen sich nun hinsichtlich ihrer Autoxydation als nahezu ebenso empfindlich auf kleinste Mengen alkalischer Stoffe, wie die Aloin-, bezw. Isobarbaloinlösungen. Werden 20—25 g der oben erwähnten Lösung mit 5 mg verschiedener freier Pflanzenbasen oder Ammoniakderivaten versetzt, so tritt in einzelnen Fällen fast sofort, jedenfalls innerhalb weniger Stunden eine deutliche, an Intensität zunehmende

Rotfärbung auf, welche an den Farbton alkalischer Chrysophansäurelösungen erinnert, während die zum Vergleiche neutral belassenen Chrysarobinlösungen in demselben Zeitpunkte entweder nur eine Tendenz zur Nachdunkelung oder höchstens rötlich-gelbe bis hellrote Färbung aufweisen. Am auffälligsten macht sich auch hier die Wirkung der basischen Substanz auf die Autoxydation u. a. bei Atropin, Coniin und Piperidin geltend; nach Zusatz dieser Alkaloide tritt innerhalb kürzester Frist Rotfärbung ein, die in 6 bis 12 Stunden stark nachdunkelt; etwas langsamer erfolgt die Rotfärbung bei Zusatz von Triaethylamin, aber selbst bei dem so schwach basischen Koffein zeigt sich nach relativ kurzer Zeit der Eintritt der Rotfärbung, die nach 12 bis 24 Stunden unvergleichlich stärker zu Tage tritt, als bei einer neutral belassenen Chrysarobinlösung. Unter den in wässeriger Lösung mehr oder weniger deutlich alkalisch reagierenden Salzen vermag auch das Ammonnitrit im Verlaufe weniger Stunden eine deutliche Rötung der Lösung zu bewirken.

Endlich ist hervorzuheben, daß in gleicher Weise, wie es bereits für die Lösung der andern oxydablen Materien angegeben ist, die Ansäuerung der Chrysarobinlösungen (mit kleinen Mengen Schwefelsäure oder auch Essigsäure) einen sehr ausgesprochenen verlangsamenden Einfluß auf die spontan eintretende Rötung ausübt, wenn auch derselbe nicht in genau gleich hohem Grade zu beobachten ist, wie z. B. bei den Pyrogallol- und den Aloinlösungen. Selbst die mit Schwefelsäure bis zu deutlich saurer Reaktion versetzten alkoholischen Lösungen des Chrysarobins nehmen nach einigen Tagen bei Luftzutritt allmählich einen orangefarbenen Ton an. Die Farbveränderung wird sowohl bei diesen, wie bei den neutral gebliebenen Lösungen durch Temperaturerhöhung sowie durch Lichtwirkung beschleunigt, wie denn bekanntlich schon Schönbein darauf hingewiesen hat, daß Wärme und Licht in zahlreichen Fällen von spontaner Oxydation aktivierend wirken, d. h. die chemische Tätigkeit des Sauerstoffes erhöhen.

6. Brasilin.

Schon Schönbein hatte gezeigt[1]), daß dieses mit dem Hämatoxylin des Campechenholzes verwandte Chromogen des Sapan- und Fernambuckholzes, dessen chemisches Verhalten und Konstitution in neuerer Zeit hauptsächlich durch Kostanecki aufgeklärt worden ist,

[1]) Ueber das Brasilin und dessen Fluoreszenz, Journ. f. prakt. Chem. 102 (1867), 167; vergl. auch: Ueber das Verhalten des Sauerstoffes zum Hämatoxylin, ebenda 81 (1860), 398, sowie Hagenbach, N. Rep. d. Pharm. 17 (1868), 393.

nicht allein durch die Einwirkung ozonisierten Sauerstoffes, sowie verschiedener ozonähnlich wirkender Superoxyde und Oxydationsmittel („Ozonide“ im Sinne Schönbein's), sondern auch auf dem Wege der Autoxydation (unter Aktivierung des Sauerstoffs und Hydroperoxydbildung) in eine scharlachrote Substanz verwandelt wird, welche sich mit Alkalien zu einer tief karminrot gefärbten Substanz verbindet. Diese karminrote Färbung, die auf einer Ueberführung des im reinen Zustande farblosen Chromogens Brasilin in das stark gefärbte Oxydationsprodukt Brasilein und Verbindung des letztern mit Alkalien beruht, tritt, wie man weiß, sofort ein, wenn farblose oder schwach gelbliche verdünnte Brasilinlösungen, ohne daß Luftsauerstoff gänzlich ausgeschlossen ist, mit kleinsten Mengen von Alkalihydraten oder Ammoniak zusammengebracht werden, ein Verhalten, das bekanntlich, wie bei Hämatoxylin, zur Verwendung als Indikator bei Titrationen Anlaß gegeben hat. Viel langsamer, aber nicht weniger deutlich, vollzieht sich jene Veränderung des Brasilins, wenn äußerst verdünnte Lösungen desselben, welche z. B. auf 1 Liter nur kleinste Milligramm-Bruchteile enthalten, mit höchst schwach alkalischem Wasser, z. B. mäßig kalkhaltigem Brunnenwasser hergestellt und sich selbst überlassen werden. Die anfänglich farblosen Lösungen nehmen dann nach einigen Stunden eine hell carminrote Färbung an, die sich nach 1 bis 2 Tagen noch erheblich steigert, woraus besonders die starke Färbekraft der durch spontane Oxydation entstehenden Verbindung bei Gegenwart alkalischer Stoffe hervorgeht.

Allein auch die reinen neutralen wässerigen oder alkoholisch-wässerigen Brasilinlösungen nehmen, wie aus frühern Beobachtungen bekannt (s. d. oben zitierten Mitteilungen), an der Luft allmählich zunächst gelbe, dann scharlachrote Färbung und zugleich starke orangegelbe Fluoreszenz an, welche bei Zusatz sowohl von Säuren als von stärkern Alkalien verschwindet. Es war von Interesse, zu erfahren, ob auch die stärker oder schwächer basischen organischen Substanzen (Alkaloide und Ammoniakderivate), welche beispielsweise die spontane Oxydation von Pyrogallol- oder von Aloinlösungen in so auffälligem Maße beschleunigen, auch hier, in ähnlich kleinen Mengen angewendet, eine analoge Wirkung äußern, welche bei dem keineswegs seltenen, vielleicht sogar ungeahnt häufigem Vorkommen von Chromogenen in Arzneistoffen wohl eine gewisse pharmazeutisch-chemische Bedeutung beanspruchen dürfte.

Es wurden deshalb zahlreiche Versuche in der Weise angestellt, daß frisch bereitete Lösungen reinen Brasilins in etwa 50 prozentigem Alkohol (mit einem Gehalt von 1—2 Promille) in Mengen von 25 bis 30 g

a) mit kleinen Mengen Schwefelsäure oder Essigsäure versetzt,
b) neutral belassen,
c) mit 1 bis 5 mg verschiedener schwach alkalischer anorganischer sowie basischer organischer Substanzen, namentlich Alkaloiden vermischt wurden.

Die schwach angesäuerten, ursprünglich nicht gänzlich farblosen, sondern sehr schwach bräunlichgelb gefärbten Lösungen blieben mehrere Tage lang unverändert oder nahmen einen etwas stärker ausgesprochenen gelben Farbton an, während die neutral belassenen Lösungen, je nach der Menge der in der Flüssigkeit gelösten Luft und den Verhältnissen des Luftzutrittes innerhalb 12 bis 24 Stunden beginnende Rötung aufwiesen, die sich bis zum Stadium eben wahrnehmbarer Fluoreszenz steigerte, wenn die Autoxydation in der angegebenen Zeit in etwas intensiverem Maße erfolgt war.

Wesentlich verschieden verhielten sich, wie nach den Erfahrungen über Anwendung des Brasilins als Indikator zu erwarten stand, die stark verdünnten Brasilinlösungen, wenn denselben unmittelbar nach der Herstellung die erwähnten kleinen Mengen basischer Stoffe beigefügt worden waren. Hier war, um nur einige wenige Beispiele anzuführen, bei Gegenwart von Atropin, Chinin, Coniin, Piperidin nach kürzester Zeit, d. h. fast augenblicklich, der Beginn der Rotfärbung zu beobachten, welche Farbenveränderung sich im Laufe von 6 bis 12 Stunden bis zu intensivster, fast undurchsichtig purpurroter bis carminroter Färbung mit stark ausgesprochener Fluoreszenz steigerte. Etwas weniger rasch erfolgte der Eintritt deutlicher Rötung bei Strychnin, Codein, Morphin, Triaethylamin, jedoch war auch in diesen Fällen nach 12 Stunden intensive Rötung mit deutlicher Fluoreszenz zu konstatieren; am langsamsten erfolgte der Eintritt der Rotfärbung nach Zusatz von Koffein, welches nach 12 Stunden eben bemerkbare Rötung hervorrief, die nach 24 Stunden, ebenso wie die Begleiterscheinung der Fluoreszenz sehr deutlich wahrzunehmen war.[1]) Auch ein kleiner Zusatz von Ammoniumnitrit erzeugte, ähnlich wie Atropin und Coniin, nach wenigen Sekunden beginnende Rötung und nach 12 Stunden deutlich carminroten Farbton mit Fluoreszenz.

[1]) Wurden die rotgewordenen alkaloidhaltigen Brasilinlösungen nach Beigabe von etwas weiteren kleinen Mengen Alkaloid mit reinem Wasser bis zur gelben Farbe verdünnt und einige Stunden oder Tage lang unter Luftzutritt stehen gelassen, so trat allmählich mehr oder weniger intensive Rotfärbung der Flüssigkeiten ein, was als weiterer Beweis dafür anzusehen ist, daß die Rotfärbung des Brasilins (wie auch des Hämatoxylins) durch Alkalien, sowie analoge Farbänderungen bei anderen Chromogenen, mit gleichzeitig vor sich gehender Autoxydation in Beziehung stehen.

Wenn aus den vorstehenden Mitteilungen zur Genüge hervorgeht, daß ohne Zweifel zahlreiche organische Substanzen aus verschiedenen Klassen chemischer Verbindungen, von denen hier nur einige der in Pflanzenstoffen vorkommenden typischen Vertreter behandelt worden sind, selbst in Lösungen von schwächster alkalischer Reaktion mannigfachen Prozessen der spontanen Oxydation unterworfen sind, welche öfters von auffälligen Farbveränderungen begleitet werden, und wenn wir im weiteren auf Grund der vielen vorliegenden Beobachtungen beifügen, daß die besagten Vorgänge der Autoxydation sowohl in neutralen als in alkalischen Lösungen durch Wärme und Licht meist in erheblichem Grade gefördert worden, so läßt sich hieraus der Einfluß ermessen, den diese chemischen — wenn auch spontan und gewissermaßen im Stillen sich vollziehenden — Veränderungen nach mehr als einer Richtung, sowohl bei galenisch-pharmazeutischen, als auch bei phytochemischen und zoochemischen Arbeiten, auf die Beschaffenheit der resultierenden Präparate ausüben müssen. Ich will jedoch nicht versäumen, zum Schlusse auf die möglicherweise nicht ganz unwichtige Rolle hinzuweisen, welche nach meiner auf vieljähriger Beobachtung beruhenden Meinung dem Ammoniumnitrit bei manchen durch Autoxydations-Vorgänge bewirkten. Farbveränderungen in verdampfenden wässerigen Flüssigkeiten zuzukommen scheint, und zwar im Sinne einer Förderung der spontanen Oxydationen in Folge der leicht alkalischen Reaktion, welche Ammoniumnitrit (ähnlich wie Ammoniumacetat und andere dissoziierbare Ammoniaksalze) in wässriger Lösung annimmt. Schon im Jahre 1862 war von Schönbein die bemerkenswerte Tatsache gefunden worden, daß nicht allein bei verschiedenen chemischen Prozessen (rasche Verbrennungen zahlreicher Stoffe, langsame Oxydation des feucht gehaltenen Phosphors usw.), sondern auch bei der einfachen Verdunstung von Wasser in höherer oder gewöhnlicher Temperatur eine Konzentration wenn auch geringer, so doch nachweisbarer Mengen jenes Ammoniaksalzes in dem verdampfenden Wasser stattfindet, eine Beobachtung, welche ihn zur Annahme einer Bildung von Ammoniumnitrit aus atmosphärischem Stickstoff und Wasser führte und aus welcher er wichtige Schlußfolgerungen bezüglich des chemischen Haushaltes der Pflanzenwelt ziehen zu dürfen glaubte[1]). Es wurde von diesem Chemiker gezeigt, daß die Bildung von Ammoniumnitrit in besonders auffälliger Weise zu Tage tritt, wenn die Wasserverdampfung bei dem Leidenfrostschen Versuche in großem Maßstabe in einer

[1]) Ueber die Bildung des salpetrigsauren Ammoniaks aus Wasser und atmosphärischer Luft unter dem Einfluß der Wärme. Erdmann's Journ. f. prakt. Chem. 86, 131; Liebig's Annal. d. Chem. 124, 1.

reinen Metalldestillierblase bewirkt und die durch Abkühlung der Dämpfe entstehende Flüssigkeit auf Ammoniak und salpetrige Säure untersucht wird, daß aber auch bei Wasserverdunstung unter Erwärmung sowie bei gewöhnlicher Temperatur hinreichend Ammoniaksalz gebildet wird, um in Papier oder Leinwand, auf welchen eine etwas größere Menge Wasser zur Verdampfung gelangt ist, nachgewiesen werden zu können. Ueberdies kann durch kleine Zusätze entweder von fixen Alkalien oder von chemisch reiner Schwefelsäure während der Verdunstung entweder die salpetrige Säure in die Form des haltbareren Kalium- oder Natriumnitrites oder das Ammoniak in das haltbarere Ammoniumsulfat übergeführt werden, während bekanntlich das Ammoniumnitrit in trockenem Zustande unter dem Einfluß der Wärme leicht in Stickstoff und Wasser zerfällt.

Die erwähnten Schönbeinschen Beobachtungen sind nun zwar im Laufe der Zeit mehrfach einer abfälligen Kritik begegnet; namentlich ist vor Jahren in einer Untersuchung von Weith und Weber die Richtigkeit der Annahme einer Bildung von Ammonnitrit aus Wasser und atmosphärischem Stickstoff auf Grund der Erfahrung bezweifelt worden, daß, wenn das Wasser in Kontakt mit einer auf chemischem Wege von jeder Spur von salpetriger Säure und Ammoniak bezw. Ammoniumnitrit gereinigten Luft zur Verdampfung gebracht wird, dann ein Nachweis des genannten Salzes in den Verdampfungsrückständen (oder bei dem Leidenfrostschen Versuch im Kondensationswasser) nicht gelingt.

Ohne die als Argumente gegen jene Annahme Schönbeins benützten experimentellen Daten irgendwie in Frage stellen zu wollen, habe ich mich doch aus verschiedenen Gründen niemals von der Grundlosigkeit der Schönbeinschen Ansicht gänzlich überzeugen können, schon deshalb nicht, weil die Möglichkeit, daß die angenommene Bildung von Ammonnitrit bei der Wasserverdampfung in hohem Maße von gewissen, nicht zu übersehenden Modalitäten der Verdampfung abhängen kann, bisher meines Erachtens nicht genügend berücksichtigt worden ist.

Allein, welche Erklärung auch für die zuerst von Schönbein gefundene Tatsache, daß Wasser bei Verdampfung unter gewissen Bedingungen in nachweisbarer Weise nitrithaltig wird, gegeben werden mag, so wird man mit der Tatsache selbst und deren eventuellen Folgen für gewisse, während der Verdampfung verschiedenster Lösungen und Flüssigkeiten zu beobachtende chemische Prozesse zu rechnen haben. Ich stehe nicht an, die Meinung zu äußern, daß in zahlreichen Fällen, wo in verdampfenden wässrigen Flüssigkeiten eine gewisse wenn auch kleine Menge Ammoniumnitrit sich auf irgend eine Weise

anhäuft, die Fähigkeit dieses Salzes, dem Wasser leicht alkalische Reaktion zu erteilen, einen fördernden Einfluß auf Vorgänge der spontanen Oxydation ausübt, bei denen organische oder auch anorganische Substanzen in solchen Lösungen beteiligt sein können. Doch soll nicht versäumt werden, sogleich die Bemerkung beizufügen, daß sich vor der Hand keine andere experimentelle Stütze für diese Annahme beibringen läßt, als die bei näherem Studium der Autoxydation der oben behandelten sowie verschiedener anderer Stoffe stets von neuem gemachte Beobachtung, daß kleine Mengen gelösten chemisch reinen Ammoniumnitrits die spontane Oxydation und die mit derselben verbundenen Farbveränderungen in ganz analoger Weise zu beschleunigen und zu erhöhen vermochten, wie dies von verdünnten Alkalien, alkalisch reagierenden Salzen, sowie von Pflanzenbasen, Ammoniakderivaten und anderen basischen organischen Verbindungen nachgewiesen werden konnte.

Verschiedene weitere Erfahrungen, welche für eine „aktivierende", d. h. die Autoxydation befördernde Wirkung des in verdampfendem Wasser auftretenden salpetrigsauren Ammoniaks zu sprechen scheinen, müssen a priori als Beweismittel ausgeschaltet werden, so u. a. die Tatsache, daß bei in Digestionswärme oder im Wasserbade verdampfenden tannin- oder pyrogallol- oder aloinhaltigen Lösungen der Eintritt einer Braun- oder Rotfärbung durch Zusätze kleiner Schwefelsäuremengen auf lange Zeit hin verhindert wird, während Zusatz von Essigsäure diesen verzögernden Einfluß nur vorübergehend für eine gewisse Zeitdauer auszuüben vermag. Die nahe liegende Annahme, daß in erstem Falle die Ueberführung des Ammoniumnitrites in das stabile neutrale Ammoniumsulfat die oxydationsfördernde Wirkung des ersteren Salzes aufhebe, während im zweiten Falle durch die Flüchtigkeit der Essigsäure und die Bildung von Ammoniumacetat, als eines in wässeriger Lösung dissozierbaren und daher alkalisch reagierenden Salzes, die auffällige Wirkung des Ammonnitrits nur vorübergehend sistiert werde, kann selbstverständlich schon deshalb nicht in Erwägung fallen, weil, wie oben wiederholt dargetan wurde, schon kleine Zusätze von Säuren sowohl in der Kälte wie in der Wärme die durch die Autoxydationen bewirkten Färbungen in auffälligster Weise hintanhalten. Schließlich soll der Hinweis auf eine weitere u. a. auch von Schönbein[1]) durch zahlreiche Daten belegte Tatsache hier nicht unterbleiben, nämlich auf die Fähigkeit der Nitrite, auf verschiedenste anorganische sowie organische Stoffe einzuwirken bezw.

[1]) Ueber das oxydierende Vermögen der Nitrite; Sitzungsber. d. Münch. Akademie II (1862), 318.

durch solche Substanzen unter Auftreten alkalischer Reaktion (infolge der Bildung freien Alkalis) reduziert zu werden. Es liegt auf der Hand, daß dieses Vermögen, welches nach Schönbeins Erfahrungen dem Ammoniumnitrit in mindestens ebenso hohem Grade wie den fixen Alkalinitriten zukommen soll, bei manchen in verdampfenden Lösungen enthaltenen oxydationsfähigen und im Zustande spontaner Oxydation befindlichen Substanzen in doppelter Weise eine Beschleunigung der Oxydation herbeiführen kann, einmal durch direkte Sauerstoffabgabe an die betreffende Substanz und sodann durch die den Autoxydationsvorgang fördernde Wirkung der im Gefolge der Reduktion des Nitrites auftretenden alkalischen Reaktion. Daß die bei Verdampfungsprozessen in die Wasserdämpfe wie in das flüssige Wasser übergehenden relativ geringfügigen Nitritmengen keinen gänzlich zu unterschätzenden Faktor bilden dürften, wird sofort klar, sobald wir uns an das intensive Färbungsvermögen mancher Oxydationsprodukte organischer Natur erinnern[1]).

Vielleicht können die vorstehenden Beobachtungen und Erörterungen zu weiteren Studien über die bei Verdampfung von Lösungen gelegentlich auftretenden spontanen Oxydationen anregen, da ja die Verarbeitung von Flüssigkeiten mit den allerverschiedensten Stoffen zu den täglichen Vorkommnissen pharmazeutischer und chemischer Laboratorien, sowie chemischer Fabriken gehört. Fortgesetzte Beobachtungen werden dereinst auch über die oben berührten hypothetischen Fragen größere Klarheit bringen.

---

[1]) Es bedarf kaum des Hinweises darauf, daß beim Studium der in lebenden Organismen mit oder ohne [Beteiligung von Enzymen sich vollziehenden oxydativen Prozesse die intensiv oxydationsfördernde Wirkung selbst sehr schwach alkalischer Substanzen alle Aufmerksamkeit verdient.

Mitteilungen aus der pharmazeutischen Abteilung des Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich.
Von C. Hartwich.

Ueber einen weissen Perubalsam.

Von A. Hellström.

(Eingegangen den 28. II. 1905.)

Die erste Nachricht über den schwarzen und weißen Perubalsam und die verwandten pathologischen Pflanzensekrete aus Amerika, den Tolubalsam und den Balsam von Liquidambar styraciflua, finden wir 1565 bei Monardes[1]). Er unterscheidet:

1. Vom Perubalsambaum, dessen indianischer Name Xilo ist, nach Einschnitten in die Rinde ausfließenden, weißlichen, kleberig-zähen Balsam, der in so geringer Menge gewonnen wird, daß er nicht nach Europa gebracht wird. Ferner gewinnt man von demselben Baum einen dunkelroten Balsam, indem man die sorgfältig zerkleinerten Aeste und Stämme auskocht, offenbar den auch jetzt allgemein gebrauchten Balsam, wobei aber zu bemerken ist, daß Monardes, der nicht selbst in Amerika gewesen ist, das vorhergehende Anschwelen des Baumes nicht erwähnt. Der Baum Xilo wuchs in Neuspanien, das ist Mexiko und Mittelamerika.

2. Ferner bringt man vom Festlande des neuen Erdteiles (Südamerika?) einen ebenfalls weißen, klaren Balsam von lieblichstem Geruch, der durch Einschnitte in die Rinde von Bäumen gewonnen wird, welche den in Neuspanien wachsenden ähnlich sind. Dieser Balsam kam in großer Menge in den Handel. Diesen Balsam könnte man für Tolubalsam halten, wenn Monardes ihn nicht

3. in Kap. X unter seinem Namen ganz unverkennbar beschriebe.

4. Kap. VIII wird endlich der Balsam von Liquidambar styraciflua beschrieben und gesagt, daß man von ihm einen flüssigen Anteil als „Liquid-ambar-Oel" abtröpfeln lasse oder abpresse. Eine geringere Sorte dieses Oeles wird durch Auskochen der Aeste gewonnen.

Von diesen verschiedenen Produkten werden wir den nach Einschnitten in die Rinde des Baumes Xilo ausfließenden Balsam, den vom Festland kommenden weißen Balsam, und das vom amerikanischen Styrax gewonnene Oel im Auge behalten müssen.

Diesen ersten, schon sehr ausführlichen Nachrichten lassen wir weitere folgen, die wir bei Palacio finden. Er war als Auditor (Oidór) der Audiencia von Guatemala 1576 in S. Salvador. Er kennt Balsam, den man gewinnt, indem man den Stamm des Baumes ringsum mit brennendem Holze erhitzt (wir lernen hier also zuerst das Anschwelen der Stämme kennen), ferner

[1]) Nach der Uebersetzung von C. Clusius, 1605.

solchen, der „freiwillig“ ohne Anwendung von Werkzeugen austritt, und endlich einen aus den Hülsen des Baumes gewonnenen, goldgelben Balsam[1]). Der letztere fehlt bei Monardes.

Francisco Hernandez[2]) aus Toledo, der 1571—1577 in Mexico war, spricht lib. III, Kap. XI vom Balsambaum, „Hoitziloxitl“, quam arborem Pannucini „Chucte“ vorant und von dem er eine gute Abbildung mit der Frucht gibt. Er sagt, der Balsam von gelber bis schwarzer Farbe werde durch Einschnitte in die Rinde gewonnen, eine geringere Sorte durch Auskochen der Zweige. — Aus den Samen wird ein wohlriechendes Oel gepreßt.

Kap. XII wird der Baum „Huaconex“ beschrieben, der ebenfalls einen Balsam aus der zerkleinerten Rinde durch Auskochen mit Wasser liefert.

Kap. XIII, aus der Frucht und den Zweigen eines Strauches „Maripenda“ wird ein Balsam bereitet.

Kap. XIV wird der Tolubalsam beschrieben.

Kap. XVIII wird der Baum „Xochiocotzo, Quahuitl“ und sein nach Einschnitten in die Rinde ausfließender Balsam: „Xochiocotzal“ genannt mit Abbildung des Baumes und der Frucht. Es ist Liquidambar styraciflua.

Diese drei alten Nachrichten[3]), die hier nur ganz kurz mitgeteilt werden, kennen bereits sämtliche pathologischen Sekrete aus Mittelamerika und dem nördlichen Südamerika, die heute noch verwendet werden. Alle drei lassen, wenn auch nicht mit gleicher Deutlichkeit, neben dem dunklen Perubalsam einen hellen, aus Einschnitten in die Rinde ausfließenden, erkennen. Daneben erscheint bei Palacio ein aus den Hülsen des Balsambaumes gewonnener Balsam und bei Monardes ein ölartiges Produkt aus dem amerikanischen Styrax.

Auf Ansuchen der amerikanischen Geistlichkeit gestattete der Papst Pius V. durch Bulle vom 2. August 1571[4]) an Stelle des immer seltener gewordenen und in Amerika natürlich fehlenden Mekkabalsams von Commiphora Opobalsamum Engler zur Herstellung des in der katholischen Kirche gebräuchlichen Salböles den Perubalsam zu benutzen, das noch heute aus ihm und Olivenöl gemacht wird. Es wird wohl allgemein angenommen, daß das von vornherein der gewöhnliche dunkle Perubalsam gewesen ist. Mir ist es viel wahrscheinlicher, daß man zuerst darunter den hellen Balsam verstanden hat, welcher in der Farbe jedenfalls dem gelben Mekkabalsam viel ähnlicher gewesen ist, als der schwarze. Diese Aehnlichkeit wird ausdrücklich erwähnt, so noch im 17. Jahrhundert von den französischen Drogisten Lemery und Pomet. Noch beweisender ist es, daß der helle Balsam verschiedentlich ausdrücklich als Balsamum catholicum bezeichnet wird[5]). In der Taxe von Schweinfurt aus dem Jahre 1646 findet sich Balsamum Americanum seu Aegyptiacum fluidum album 1 Loth 12 gr., wogegen Balsamum Indicum seu

[1]) Nach Flückiger, Pharmakognosie.

[2]) Ausgabe von Recchi, Rom, 1651.

[3]) Weitere alte Nachrichten findet man bei Hanbury, Science papers, S. 307.

[4]) Abgedruckt in Hanbury, Science papers, S. 293.

[5]) Vogl, Kommentar z. österreich. Pharmakopöe, 2. Aufl.

nigrum fluidum (also der dunkle Perubalsam) 1 Loth nur 8 gr. kostete. In diesem Falle war der weiße amerikanische Balsam ausdrücklich auch als ägyptischer bezeichnet, also dem echten Mekkabalsam gleichgestellt, es ist kein Zweifel, daß wir einen der schon erwähnten Stoffe vor uns haben, in anderen Fällen muß man aber in der Beurteilung sehr vorsichtig sein, da auch der Copaivabalsam als Balsamum indicum oder americanum album bezeichnet wird. Instruktiv ist aber wieder die württembergische Taxe von 1741, wo Balsamum de Copaiba, Balsamum Indicum album, Balsamum Indicum oder Peruvianum nigrum, Balsamum Indicum siccum und Balsamum Tolutanum nebeneinander stehen. Es ließen sich diese Beispiele gewiß noch vermehren, aber schon die angeführten werden genügen, zu zeigen, daß solche hellgefärbten Balsame, die dem Perubalsam nahe stehen, nach Europa gelangten und in den Apotheken verkauft wurden. Gegenwärtig ist das nur ausnahmsweise der Fall, eine Rolle als Handelsartikel spielt keiner dieser Stoffe mehr.

Ueber die Abstammung und Herkunft dieser Stoffe wissen wir wenig: Die Angabe bei Monardes und, meist wohl ihm nacherzählt, bei anderen Schriftstellern, daß man hellgefärbten Balsam durch Einschneiden der Rinde der Toluifera Pereirae (Klotzsch) Baillon, also des echten Perubalsambaumes, gewinne, ist ganz positiv. Indessen fehlen neuere Bestätigungen. Bei denjenigen Schriftstellern, die auf Grund eigener Beobachtungen über die Gewinnung des Perubalsams berichteten, finden wir nichts Befriedigendes darüber: Doret (1863)[3]) beschreibt ein „freiwillig" austretendes Produkt in Form eines klebrigen Harzes von grünlicher Farbe, bitterem Geschmack, ohne Aroma. Wir werden das „freiwillig" dahin zu interpretieren haben, daß das Produkt nicht infolge absichtlicher Verletzung durch den Menschen entsteht und ausfließt, daß seiner Entstehung aber doch irgend eine Verletzung zu Grunde liegen kann. Es ist in dieser Beziehung auf die Untersuchung von J. Moeller über die Entstehung des orientalischen Styrax zu verweisen. Bei Wyß (1878)[4]) findet man nichts über ein solches Produkt, doch sagt er, daß der gewöhnliche Perubalsam, wenn er austrete, eine gelbe Farbe habe. Preuß 1899/1900[5]) bestätigt die Beobachtung von Dorat und meine daran geknüpfte Vermutung, indem er anführt, daß aus Wunden kontinuierlich eine geringe Menge Balsam ausfließt, über dessen Beschaffenheit er aber nichts mitteilt. Sehr bemerkenswert ist es, daß verschiedene Produkte, die er mitbrachte, „Rindenbalsam", der nicht freiwillig ausfließt, sondern durch Auskochen der Rinde erhalten wird und aus angeschwelter Rinde mit Aether extrahierter Balsam z. T. krystallinisch waren[6]). Da über ihre Farbe nichts gesagt wird, müssen wir wohl annehmen, daß sie von der Farbe des gewöhnlichen Perubalsams waren.

Anscheinend liegt aber die Antwort nach der Beschaffenheit des aus absichtlichen Einschnitten ohne Anschwelen ausfließenden Balsams sehr nahe. Die Botaniker haben nämlich nicht völlig darüber ins Reine kommen können,

---

[3]) Hanbury, Science papers, S. 297.

[4]) Nach Jahresbericht 1878, S.

[5]) Dr. Paul Preuß, Expedition nach Zentral- und Südamerika 1899/1900. Berlin 1901, auch in Ber. d. d. pharm. Ges. 1900, S. 306.

[6]) Ber. d. d. pharm. Ges. 1900, S. 371.

ob der den Perubalsam liefernde Baum und der den Tolubalsam liefernde spezifisch verschieden sind. In der Mehrzahl neigen sie der Ansicht zu, daß beide nicht verschieden sind. Ist das richtig, so wäre der Tolubalsam mit dem in Rede stehenden hellen Perubalsam identisch. Dem steht nun aber wieder entgegen, daß man von jeher seit Monardes beide scharf unterscheidet. Die Sache liegt also so, entweder ist der angeblich aus Einschnitten des Perubalsambaumes ohne Schwelung gewonnene Balsam doch anderer Herkunft, oder der Perubalsambaum und der Tolubalsambaum sind trotz ihrer botanischen Verwandtschaft so verschieden, daß sie unter gleichen Bedingungen von einander abweichende Produkte liefern. Eine Entscheidung darüber sollte jetzt, wo der erstere auch außerhalb Mittelamerikas kultiviert wird, nicht mehr so schwer sein.

Ein zweiter Balsam, der aus den Hülsen der Toluifera Pereirae gewonnen wird, und den zuerst Palacio erwähnt, ist leicht kenntlich an seinem Geruch nach Kumarin, das in der Samenschale enthalten ist, vorausgesetzt, daß man die Samen mitpreßt, wie dies auch von Wazsewitz beschrieben ist. (Jahresbericht 1850.) Ein solcher Balsam müßte natürlich auch das fette Oel der Samen enthalten, welches von Germann[1]) untersucht und beschrieben ist. Gewinnt man einen solchen Balsam nur aus den Fruchtschalen, so wird er voraussichtlich nicht nach Kumarin riechen und kein fettes Oel enthalten. Indessen ist auch hier nicht alles völlig klar, und man scheint hier verschiedene Substanzen nicht immer genügend auseinander gehalten zu haben. Indem ich wegen weiterer Einzelheiten auf Germann[1]) verweise, will ich nur darauf aufmerksam machen, daß Stenhouse aus solchem Balsam, den er von Pereira erhalten hatte, Myroxocarpin $C_{48}H_{35}O_6$ dargestellt hatte, welches von anderen Forschern nicht wieder aufgefunden wurde. Daß dieser Stoff wirklich in dem Sekret der Fruchtschale vorkommt, geht daraus hervor, daß Flückiger es direkt aus den Hülsen erhielt (vergl. Germann S. 11 f.). In dieselbe Gruppe, aber anscheinend deutlich unterschieden, gehört der Balsam aus den Hülsen des südamerikanischen Myroxylon peruiferum L. f. Der von Germann (S. 32) untersuchte Balsam war dunkelbraun und roch nicht angenehm nach Lohe.

Ein dritter Balsam ist der von Monardes, als aus Südamerika kommend, bezeichnete, den man ebenfalls aus Einschnitten gewinnt. Er stammt vielleicht von Myrocarpus frondosus Allemao. (Vergl. über ihn Flückiger and Hanbury, Pharmacographia S. 184.) Flückiger (Dokumente z. Gesch. d. Pharmazie: Württemberger Taxe von 1741) ist der Ansicht, daß der als Bals. Indicum album früher im Handel gewesene vielleicht mit ihm identisch sei. Endlich kommt noch in Betracht ein ebenfalls schon von Monardes erwähntes Produkt von ölartiger Beschaffenheit aus dem amerikanischen Styrax von Liquidambar styraciflua. Ein solches Produkt aus Guatemala hat Flückiger und Hanbury[2]) vorgelegen, es wird nach van Itallie[3]) weiter

[1]) Hans Germann, Pharmakognostische Studien über die Früchte von Myroxylon Pereirae. Diss. 1897.
[2]) Pharmacographia S. 246.
[3]) L. van Itallie, Ueber den orientalischen und den amerikanischen Styrax. Diss. 1901.

erwähnt von J. C. Sawer in Odorographia S. 248. Am ausführlichsten berichtet in der mir vorliegenden Literatur Guibourt[1]) darüber. Man gewinnt es aus Einschnitten in die Rinde und gießt ihn von einem opaken Balsam ab, der sich im Gefäß absetzt. Er riecht wie Styrax aber angenehmer.

Diese flüchtigen Andeutungen sollten nur den Zweck haben, aus der offenbar nicht geringen Anzahl hellgefärbter, angenehm riechender, ölartiger, z. T. pathologischer Pflanzensekrete aus Mittel- und Südamerika, die man meist als „weißen Perubalsam" bezeichnet, diejenigen herauszuheben, die einigermaßen kenntlich sind. Ihre Anzahl ist mit den oben angeführten sicher nicht erschöpft, die Literatur führt noch manches auf, was sich im vorstehenden nicht hat unterbringen lassen.

Aus neuester Zeit liegen ferner einige Untersuchungen vor, die für mich von besonderem Interesse waren. Ich habe über sie zunächst zu referieren:

Gehe & Co.[2]) berichten über einen weißen Perubalsam, der nach ihrer Angabe aus den Früchten gepreßt war, und den sie von der Balsamküste erhalten hatten. Da sie ausdrücklich hervorheben, daß der Balsam nach Styrax und Meliloten, also Kumarin, roch, so schien die Abstammung wohl richtig. Die Firma Gehe & Co. hatte die Freundlichkeit, Herrn Professor Hartwich auf seine Bitte ein Muster des Balsams zu senden, welches ich mit dem von mir untersuchten vergleichen konnte und fand, daß beide identisch sind, wie auch aus den weiter hinten mitzuteilenden Konstanten hervorgeht. Ich kann nicht finden, daß der Gehe'sche Balsam nach Meliloten riecht, indessen will ich auf Angaben des Geruches, weil sie zu subjektiver Natur sind, nicht viel Gewicht legen. Die Untersuchung im Gehe'schen Handelsbericht führt eine ganze Reihe der von Germann gefundenen Körper auf, ich hoffe aber in meiner Untersuchung nachweisen zu können, daß beide Balsame (der Gehe'sche und der von Germann) von einander ganz verschieden sind.

Im selben Jahr berichtete K. Dieterich[3]) über einen weißen Perubalsam, den er von E. H. Worlée & Co. in Hamburg erhalten hatte. Ueber den Geruch wird nichts mitgeteilt. Wo in seiner Arbeit und in der von Gehe dieselben Daten mitgeteilt werden, ist die Uebereinstimmung zwischen beiden Balsamen eine so große, wie aus der weiter hinten gegebenen Zusammenstellung hervorgehen wird, daß ich beide Balsame für identisch halte. K. Dieterich hatte einen Teil seines Balsams an Prof. Thoms in Berlin abgegeben, der gemeinsam mit A. Biltz über die Untersuchung berichtet hat[4]). Beide führen aus ihrem Balsam von den von Germann in dem Auszuge der Fruchtschalen konstatierten Stoffen auf: Myroxocerin, das aber bei Germann bei 75°, bei Thoms und Biltz bei 120—130° (nach Gehe & Co. bei 120°) schmolz und Myroxol, ohne diesen Körper genauer zu charakterisieren.

---

[1]) Guibourt, Histoire des drogues. 7. Aufl., 1876, II, S. 306.

[2]) Gehe & Co., Handelsbericht, April 1902, S. 19.

[3]) Helfenberger Annalen von 1901, S. 42.

[4]) Ztschr. d. österr. Apoth.-Ver. 1904, No. 37, S. 943. Diese Arbeit enthält auch die Resultate der früheren Publikation, Chem.-Ztg. 1902, S. 436.

Ich habe die Untersuchung eines weißen Perubalsams im Frühjahr 1904 begonnen. Es standen mir zunächst einige kleine Proben zur Verfügung, die von den Herren Blembel Gebr. und E. H. Worlée & Co. an die pharmakognostische Sammlung gesandt waren. Später gelang es den Herren Blembel Gebr. in zwei Sendungen noch etwa 500 g des Balsams zu beschaffen, wovon der größere Teil aber so spät eintraf, daß ich ihn nur teilweise noch verwerten konnte. Ich möchte nicht verfehlen, den Herren an dieser Stelle für ihre wiederholten Bemühungen im Interesse meiner Arbeit meinen besten Dank auszusprechen. Von den zuletzt besorgten Mustern wurde mit Bestimmtheit angegeben, daß sie aus Honduras stammen, weiteres war über Herkunft und Gewinnung nicht zu ermitteln. Ich glaubte zu Anfang meiner Arbeit einen Balsam unter Händen zu haben, der von dem, welchen die Herren Dieterich und Thoms-Biltz untersuchten, verschieden war, bin aber jetzt am Schlusse derselben der Ueberzeugung, daß beide Balsame identisch sind. Wenn ich trotzdem über meine Arbeit berichte, so hat das seinen Grund darin, daß ich in einigen Punkten zu anderen Resultaten gelangte, als die genannten Herren, und auch über einige Körper berichten kann, die bisher nicht Berücksichtigung gefunden haben. Wie ich ebenfalls vorweg bemerken will, hatte mein Balsam keine Aehnlichkeit mit einem aus den Hülsen der Toluifera Pereirae hergestellten, wie man ihn nach der Arbeit von Germann erwarten muß, weshalb ich Beziehungen zu den von ihm gefundenen Körpern nicht aufsuchte. Daß ich dagegen beständig besonders die Arbeiten der Herren Thoms-Biltz und Dieterich zu berücksichtigen habe, versteht sich von selbst.

Der Balsam war eine trübe sirupdicke Flüssigkeit von gelber Farbe und ausgesprochenem Geruch nach Styrax. Ich lasse die ermittelten Konstanten folgen unter Zufügung der entsprechenden Zahlen von Dieterich und Gehe & Co.:

	Gehe & Co.	K. Dieterich.	Hellström.
Spez. Gew.	—	—	1,089
Drehung[1]	+ 8° 30′	—	+ 7° 20′
Refraktion bei 20°[1]	1,59083	—	1,59246
Säurezahl	30,79	26,04—26,50	27,4
Verseifungszahl	175,5	165,7	165,5
Esterzahl	—	136,0	138,0
In Alkohol löslich	89,47%	94,71%	94,1%
Cinnameingehalt (aromatische Ester)	—	73,35%	74,5%
Säurezahl des alkoholischen Auszuges	34,1	29,4—29,8	—

[1]) Von mir bei der von Gehe & Co. erhaltenen Probe bestimmt.

Weitere Untersuchung.

1. 200,0 g des Balsams wurden in etwa 500,0 g Alkohol (96%ig) unter Umrühren gegossen, wobei sich eine grauweiße, klebrige Masse abschied. Nach Abgießen der klaren Lösung wurde der Bodensatz wiederholt unter Erwärmen mit Alkohol ausgewaschen. Man konnte ihn dann zu seidengländen Fäden oder Bändern ausziehen; nach dem Erkalten wurde er hart und konnte in ein feines, grauweißes Pulver verwandelt werden. Die Substanz war geruch- und geschmacklos, schmolz bei 130° (unscharf) und löste sich in Chloroform, Aceton, Essigäther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich war sie in Alkohol und Aether. Trotz verschiedener Versuche konnte sie nicht krystallinisch erhalten werden. Durch Auflösen in Chloroform und Ausfällen mit Alkohol wurde sie gereinigt und bildete dann ein gelblich-weißes Pulver, das bei etwa 200° (unscharf) schmolz.

0,5 g der Substanz wurden in Chloroform gelöst und hierzu eine Lösung von Brom in Chloroform tropfenweise gegeben, die ersten 5 Tropfen wurden entfärbt, die Substanz addierte also Brom. Die Bromverbindung war von gelblich-weißer Farbe und ebenfalls nicht krystallinisch.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Werte:

1. 0,1718 g Substanz lieferte 0,5053 g CO_2 und 0,1030 g H_2O = 80,2% C, 6,6% H.

2. 0,21225 g Substanz lieferte 0,6260 g CO_2 und 0,12525 g H_2O = 80,4% C, 6,56% H.

Die einfachste Formel ist danach C_8H_8O.

Nun wurde eine Probe mit alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler gekocht, um zu ermitteln, ob ein Harzester vorhanden war. Es zeigte sich, daß die Substanz verseifbar war. Die Operation wurde dann mit der ganzen Menge wiederholt. Nach ihrer Beendigung, was mehrere Stunden dauerte, wurde die Lösung abfiltriert und die ungelöste körnige Substanz mehrere Male mit Alkohol ausgewaschen. Die alkalisch-alkoholische Lösung und der zum Waschen benutzte Alkohol wurde durch Destillation vom größten Teile des Alkohols befreit, der Rückstand mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Da keine Fällung entstand, wurde die Flüssigkeit ausgeäthert. Nach Abdestillieren des Aethers blieb ein gelbbrauner Rückstand, in dem kleine Ansammlungen von Krystallen nachgewiesen werden konnten. Durch Behandeln mit Petroläther unter Erwärmen konnten die Krystalle, wenn auch noch sehr unrein, isoliert erhalten werden. Ihre geringe Menge machte weitere Versuche zur Reinigung unmöglich. Da die deutlich saure Reaktion der Substanz darauf hin-

deutete, daß eine Säure vorlag, versuchte ich zu konstatieren, ob Benzoësäure oder Zimmtsäure vorlag. Die, wie gesagt, recht unreine Substanz schmolz bei 127°, was mehr auf Zimmtsäure als auf Benzoësäure deutete. Es wurde dann ein Versuch gemacht, den Aethylester herzustellen, um event. an dem sehr charakteristischen Geruch den Benzoësäureäthylester zu erkennen. Einige Krystalle wurden in Alkohol gelöst, mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und wenig erwärmt, es entstand ein angenehm aromatischer Geruch, aber nicht ein solcher nach Benzoësäureäthylester. Einige Krystalle wurden nun auf einem Uhrglas mit einigen Tropfen Kaliumpermanganat übergossen. Die Mischung roch deutlich nach Benzaldehyd. Die Säure ist also Zimmtsäure.

Die in alkoholischer Kalilauge unlösliche, schwach gelbliche Substanz wurde nun mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, um noch vorhandenes Alkali zu entfernen. Dann wurde mit Wasser so lange abgewaschen, bis dasselbe nicht mehr sauer reagierte. Auf Ton ausgebreitet und getrocknet, bildete der Körper ein fast weißes Pulver ohne Geruch und Geschmack. Er schmolz bei 310—315° unscharf.

Er addierte nicht mehr Brom, ein neuer Beweis, daß es Zimmtsäure war, an welche der Körper gebunden war. Auf Platinblech verbrannt, hinterließ er keinen Rückstand. In konzentrierter Schwefelsäure löste er sich beim Erwärmen mit gelbgrünbrauner Farbe. Er zeigte sich sehr resistent gegen die verschiedensten Reagentien, doch wurde er in der Kalischmelze gespalten in 1. ein braunes, in Aether lösliches Harz, das die Liebermann'sche Phenolreaktion mit schwach violetter Farbe gab, aber mit Millon's Reagens und Ferrichlorid nicht reagierte, und 2. Benzoësäure identifiziert durch den Schmp. 121,4° und durch den dargestellten Benzoësäureäthylester.

Es wurde ein Acetylierungsversuch gemacht: 0,5 g der Substanz wurde mit Essigsäureanhydrid und geglühtem Natriumacetat am Rückflußkühler eine Stunde gekocht, wobei Lösung eintrat. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Erkalten schied sich eine klebrige Masse aus, ähnlich der ursprünglich beim Lösen in Alkohol aus dem Balsam erhaltenen Substanz. Abfiltriert und gewaschen ließ sich die Masse in ein feines Pulver verwandeln, welches sehr stark nach Essigsäure roch. Der Schmelzpunkt lag bei etwa 200°. Zur Reinigung wurde der Körper dann in Chloroform gelöst und mit Alkohol ausgefällt. Auf Ton getrocknet roch er nicht mehr nach Essigsäure, der Schmelzpunkt war auf 310° gestiegen, also den des ursprünglich verwendeten Körpers. Als Acetylverbindung müßte er sehr zersetzlich gewesen sein, es ist wahrscheinlicher, daß dem Körper Spuren von Essigsäure anhafteten, die beim Lösen in Chloroform sich wieder

trennten. Wegen seiner großen Indifferenz und seines übrigen Verhaltens wegen halte ich diesen Körper für ein Resen (Honduresen)[1]). Er enthielt keinen Stickstoff. Es wurden einige Elementaranalysen gemacht, sowohl mit dem verseiften und gereinigten Körper, wie mit dem anscheinenden Acetylierungsprodukt. Die erhaltenen Zahlen waren dieselben:

Gefunden (Mittel aus 4 Analysen):	Berechnet für die Formel $C_{64}H_{64}O_{10}$ (oder ½ derselben):
C = 76,6	76,4 %
H = 6,4	6,4 „

Germann erhielt beim Extrahieren der Fruchtschalen von Toluifera Pereirae mit heißem Alkohol einen beim Erkalten sich ausscheidenden Körper von wachsartiger Beschaffenheit, den er Myroxocerin nannte. Er schmilzt bei 75° und hat nach der von Germann ermittelten Formel $C_{12}H_{20}O$ die prozentische Zusammensetzung C 79,94% und H 11,25%.

Thoms und Biltz haben beim Behandeln ihres Balsams mit Alkohol einen Körper erhalten, den sie für das Germann'sche Myroxocerin halten, obwohl der von ihnen gefundene Schmelzpunkt von 120—130° von dem des Germann'schen Körpers weit abweicht. Ich denke, daß der von Thoms und Biltz gefundene Körper mit dem soeben beschriebenen und nicht mit Germanns Myroxocerin identisch ist. Ich habe schon oben gesagt, daß mein Körper unrein bei 130° schmolz. Gehe & Co. geben für denselben Körper 120° an.

2. Auflösen in Aether und Ausschütteln mit 5%iger Sodalösung.

Von der klaren, gelbbraunen, alkoholischen Lösung wurde der Alkohol abdestilliert, der klare Balsam in der dreifachen Menge Aether gelöst und mit 5%iger Sodalösung gut durchgeschüttelt. Bei längerem Schütteln schied sich, hauptsächlich in der wässerigen Schicht, ein Körper in leichten Flocken aus. Auf dem Filter gesammelt, bildete er eine gelbgrüne, klebrige Masse, die sich in Alkohol leicht löste und daraus in Nadeln krystallisierte. Die alkoholische Lösung reagierte alkalisch, auf Platinblech hinterließ der Körper eine weiße alkalische Asche. Der Körper wurde in Alkohol gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt, auf dem Filter gesammelt und getrocknet. Er verbrannte nun auf dem Platinblech ohne Rückstand und reagierte

[1]) Es ist ja zweifellos vorzuziehen, diese Körper nach dem Namen der Droge oder Stammpflanze zu bezeichnen. Da hier aber beide unbekannt sind, muß ich mich an das einzig bekannte, das Ursprungsland, halten.

nicht mehr alkalisch. Trotz verschiedener angewendeter Lösungsmittel konnte der Körper nicht wieder krystallinisch erhalten werden, er schmolz bei 286° und löste sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Benzol, und schwer in Petroläther. Aus der ätherischen und alkoholischen Lösung fällt er in mikroskopisch kleinen Krystallnadeln beim Zufügen von Kali- oder Natronlauge oder Sodalösung. Diese Nadeln reagieren alkalisch. In 1%iger Kalilauge löst sich der Körper kaum auf, in solcher von stärkerer und schwächerer Konzentration ist die Löslichkeit nicht größer. Das Wenige, was sich in 1%iger Lauge gelöst hat, fällt bei Zufügung konzentrierter Lauge wieder aus. Wegen der geringen erhaltenen Menge konnte ich Versuche, den Körper zu acetylieren oder zu benzoylieren, nicht machen, sondern beschränkte mich darauf, mit ihm einige Cholesterinreaktionen zu machen in der Meinung, der Körper möchte ein Resinol sein, die bekanntlich derartige Reaktionen geben. Für die Salkowski-Hesse'sche Reaktion wurden einige Milligramme Substanz in 3 ccm Chloroform gelöst und mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, das Chloroform färbte sich schwach himbeerrot, die Schwefelsäure wurde braunrot. Die Liebermann'sche Reaktion wurde noch deutlicher erhalten, es wurden dazu einige Milligramme Substanz in 10 Tropfen Essigsäureanhydrid gelöst und der Lösung unter Abkühlung 1—2 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zugefügt. Es entstand sofort eine lebhafte Färbung von Purpurrot zu Lila, Violett, Dunkelblau, und schließlich tief Grün. Ein zweiter Versuch wurde so angestellt, daß die Lösung mit der Schwefelsäure geschichtet wurde, es entstand zwischen beiden Flüssigkeiten eine Schicht, deren Färbung die soeben genannten Phasen durchlief. Die Essigsäureschicht wurde schließlich grün. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit roter Farbe, die Lösung liefert ein nicht scharfes Absorptionsband λ 507—555 und anschließend Endabsorption.

Nach allen diesen Eigenschaften spreche ich den Körper als ein Resinol (Honduresinol) an, welches frei im Balsam vorkommt, da ich nicht annehmen kann, daß schon eine Verseifung mit Natriumkarbonat eingetreten ist.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Werte:

1. 0,127 g Substanz lieferten 0,3608 g CO_2 und 0,1191 g H_2O. Daraus berechnen sich C = 77,4% und H = 10,4%.
2. 0,1335 g Substanz lieferten 0,3752 g CO_2 und 0,125 g H_2O. Daraus berechnen sich C = 76,64% und H = 10,5%.
3. 0,2105 g Substanz lieferten 0,5916 g CO_2 und 0,2062 g H_2O. Daraus berechnen sich C = 76,65% und H = 10,87%.

Vergleicht man diese, aus den Analysen erhaltenen Zahlen mit denen von Tschirch für die von ihm charakterisierten Resinole, so

zeigt sich eine volle Uebereinstimmung zwischen dem Benzoresinol, Storesinol und Styresinol einerseits (C = 76,8%, H = 10,4%) und meinem Körper. Die Formel ist dieselbe, nämlich $C_{16}H_{26}O_2$. Auch sonst verhalten sich die Körper ganz ähnlich; die drei Resinole geben ebenfalls die Cholesterinreaktion und speziell das Styresinol zeigt in dieser Beziehung fast völlige Identität. Ein Unterschied zeigt sich hauptsächlich im Löslichkeitsverhältnis in 1%iger Lauge, in der mein Resinol fast unlöslich ist. Der Schmelzpunkt 286° nähert sich dem des Benzoresinols, nämlich 274°.

In der Germann'schen Arbeit findet sich kein Körper, der sich mit dem von mir dargestellten identifizieren läßt, dagegen haben Thoms und Biltz wahrscheinlich das Natriumsalz desselben beim Ausschütteln mit Sodalösung erhalten, welches, wie ich schon oben bemerkte, in feinen Nadeln krystallisiert. Den Schmelzpunkt geben sie zu 274° an. Bei der Elementaranalyse (wahrscheinlich des Natriumsalzes) erhielten sie C = 63,9% und H = 10,0%.

Die Sodalösung, die von dem ungelöst gebliebenen Resinol abfiltriert war und die die freie Säure aufgenommen haben mußte, wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei ein flockiger, weißer Niederschlag ausfiel. Die Flüssigkeit wurde zum Sieden erhitzt, wobei der Niederschlag, bis auf wenig obenaufschwimmendes braunes Harz, sich wieder löste. Dieses Harz blieb seiner geringen Menge wegen außer Betracht. Die Flüssigkeit wurde heiß filtriert, im Filtrat schieden sich beim Erkalten massenhaft weiße Kryställchen aus, welche auf einem Filter gesammelt und durch Umkrystallisieren gereinigt wurden. Sie schmolzen bei 133°. Beim Mischen mit Zimmtsäure hält sich die Temperatur konstant. Beim Behandeln mit Kaliumpermanganat entwickelte sich Geruch nach Benzaldehyd. Da durch die genannten Merkmale nachgewiesen war, daß Zimmtsäure vorlag, wurde von einer Elementaranalyse Abstand genommen.

3. Ausschütteln der ätherischen Lösung mit 1%iger Kalilauge.

Die ätherische Lösung des Balsams, die von der Sodalösung getrennt war, wurde nun im Scheidetrichter mit 1%iger Kalilauge wiederholt ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde dabei erheblich entfärbt, die Lauge nahm eine dunkelbraune Farbe an und wurde etwas trübe. Nach Trennung beider wurde die ätherische Lösung beiseite gestellt und die wässerige, alkalische Lösung weiter untersucht. Es wurde ihr eine konzentrierte Natronlauge (1 + 2) in kleinen Portionen zugegeben. Es schied sich ein gelbweißer Niederschlag ab, der durch Filtration abgesondert und auf dem Filter mit konzentrierter

Lauge gewaschen wurde. Durch Lösen in 1%iger Lauge, Ausfällen mit konzentrierter Lauge, sowie darauf folgend Lösen in Alkohol und ebenfalls Fällen mit konzentrierter Lauge wurde der Körper gereinigt und endlich aus Alkohol in feinen nadelförmigen Krystallen erhalten, die alkalisch reagierten und offenbar das Kalisalz eines Resinols waren. Dieses wurde in Alkohol gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, auf dem Filter gesammelt, gewaschen und auf Ton getrocknet. Der Körper bildete so ein rein weißes amorphes Pulver, das ohne Hinterlassung einer Asche verbrannte und bei 156—161° schmolz. Es löste sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und Benzol, nicht dagegen in Petroläther. Alle Versuche, den Körper selbst krystallinisch zu erhalten, mißlangen. Dagegen konnte das Kaliumsalz beim Fällen der ätherischen Lösung mit Kalilauge wieder krystallinisch erhalten werden.

Versuche, den Körper zu acetylieren oder zu benzoylieren, hatten kein Resultat. Die Cholesterinreaktionen gaben ein positives Resultat. Bei der Liebermann'schen Reaktion färbte sich das Chloroform schwach rötlich, die Schwefelsäure braunrot, bei der von Salkowski-Hesse ging der Farbenwechsel von tief Rot durch Lila in Dunkelgrün über. Die letztgenannte Reaktion mit Unterschichtung der Schwefelsäure ausgeführt gab die Farben noch deutlicher. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit roter Farbe. Die Lösung liefert ein Absorptionsband bei λ 537—557.

Die Elementaranalyse gab folgende Werte:

1. 0,2018 g Substanz lieferten 0,5715 g CO_2 und 0,1895 g H_2O.
   Daraus berechnen sich C = 77,2% und H = 10,4%.
2. 0,1818 g Substanz lieferten 0,5096 g CO_2 und 0,1685 g H_2O.
   Daraus berechnen sich C = 76,5% und H = 10,3%.

Die Formel $C_{16}H_{26}O_2$ verlangt C = 76,8% und H = 10,4%.

Dieses zweite Resinol scheint mit dem Styresinol völlig identisch zu sein. Einen ihm entsprechenden Körper haben weder Germann noch Thoms-Biltz isoliert.

In der dunkelbraunen äther-alkalischen Flüssigkeit, die durch Filtration von dem zweiten Resinol abgetrennt war, hatte sich nach einigen Tagen ein weißer Bodensatz gebildet. Dieser wurde von der Flüssigkeit getrennt, er bestand aus Resten des zweiten Resinols. Nun wurde die klare Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, wobei ein reichlicher Niederschlag entstand. Beim Erwärmen löste sich ein Teil, während an der Oberfläche ein braunes, weiches Harz schwamm. Die Flüssigkeit wurde heiß filtriert und aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten reichlich weiße Krystalle ab, welche durch den Schmelzpunkt (133°) und die Bildung von Benzaldehyd bei Einwirkung

von Kaliumpermanganat als Zimmtsäure charakterisiert wurden. Das auf dem Filter zurückgebliebene braune Harz wurde mit 15%iger Natronlauge behandelt. Es löste sich zum größten Teile, nur wenig Harz von hellerer Farbe blieb zurück, welches sich in 1%ige Lauge löste und mit dem zweiten Resinol identisch war. Die andere alkalische Harzlösung wurde zwei Tage gekocht, um das Harz zu verseifen und wurde, nachdem es beim Ausfällen einer Probe mit Schwefelsäure und von der dabei ausgeschiedenen Zimmtsäure sorgfältig gereinigt, keinen Benzaldehydgeruch mit Kaliumpermanganat mehr gab, mit dem genannten Reagens ausgefällt, heiß filtriert und der auf dem Filter gebliebene Rückstand mit heißem Wasser gewaschen und auf Tonplatten getrocknet. Bei dieser Operation wurde wieder viel Zimmtsäure erhalten. In Aether löste sich nur sehr wenig des getrockneten Körpers. Um diesen ätherlöslichen Anteil zu beseitigen, wurde die ganze Menge mit Aether im Soxhlet erschöpft. Der in Aether lösliche Anteil bestand noch aus dem zweiten Resinol, der in Aether unlösliche Harzalkohol wurde in Lauge gelöst, wieder ausgefällt und getrocknet. Er bildete ein braunes, geruchloses Pulver. Auf Platinblech verbrannt, hinterließ es keinen Rückstand. Er löste sich in Aceton, Essigäther, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, nicht dagegen in Aether, Petroläther, Chloroform und Benzol. Bei 300° sinterte der Körper zusammen, bei etwa 315° dehnte er sich aus, ohne zu schmelzen. Die Lösung in Alkohol gab mit Eisenchlorid einen grünbraunen, mit Bleiacetat einen schmutzig gelben, mit Kaliumbichromat einen schwach rotgelben Niederschlag. Von einer Leimlösung wurde der Körper gefällt. In Substanz mit konzentrierter Salzsäure erhitzt, schwärzte er sich. Aus einer alkoholischen Lösung wird er durch Kalilauge mit brauner Farbe gefällt. Mit konzentrierter Salpetersäure erhitzt, liefert er Pikrinsäure. Er läßt sich acetylieren, das Acetylderivat ist ein hellgelbes Pulver, das bei 215° schmilzt, aber ebensowenig wie der Harzalkohol selbst krystallinisch erhalten werden konnte. Seinen Eigenschaften nach charakterisiert er sich als Resinotannol (Honduresinotannol).

Einige Elementaranalysen lieferten folgende Resultate:

1. 0,254 g Substanz lieferten 0,64825 g CO_2 und 0,15125 g H_2O. Daraus berechnen sich C = 69,69%, H = 6,6%.
2. 0,21375 g Substanz lieferten 0,5494 g CO_2 und 0,1288 g H_2O. Daraus berechnen sich C = 70,1%, H = 6,7%.
3. 0,14745 g Substanz lieferten 0,3775 g CO_2 und 0,0895 g H_2O. Daraus berechnen sich C = 70,0%, H = 6,74%.
4. 0,16105 g Substanz lieferten 0,41525 g CO_2 und 0,09725 g H_2O. Daraus berechnen sich C = 70,32% und H = 6,7%.

Nach dem Mittelwert dieser Analysen berechnet sich die Formel: $C_{40}H_{45}O_{10}$. Danach ist der Körper nicht völlig identisch mit einem der bisher von Tschirch und seinen Schülern beschriebenen Resinotannole. Am nächsten kommt ihm Siaresinotannol (C = 70,01%, H = 6,91%) und Dracoresinotannol (C = 70,28%, H = 6,73%). Dagegen scheint es nach der prozentischen Zusammensetzung völlig identisch zu sein mit dem Pinoresinotannol (C = 70,20%, H = 6,64%). Vom Siaresinotannol, zu dem man, da auch dieses in einem pathologischen Pflanzensekret vorkommt, am ersten eine Verwandtschaft vermuten sollte, unterscheidet es sich durch die Farbe des Niederschlages der alkoholischen Lösung mit Kalilauge, welche bei Siaresinotannol hell, bei meinem Resinotannol dagegen braun ist.

An dieser Stelle der Analyse, Behandeln der Lösung mit 1%iger Kalilauge, hat Germann zwei Körper: Myroxofluorin $C_{42}H_{64}O_{10}$ und Myroxol $C_{48}H_{68}O_{10}$ erhalten. Beide Körper sind mit dem im vorstehenden beschriebenen zweiten Resinol und dem Resinotannol nicht identisch.

Thoms und Biltz halten den von ihnen aus der alkalischen Lösung durch Fällen mit Lauge erhaltenen harzigen Körper für identisch mit Germann's Myroxol. Sie führen nur an, daß der Körper bei etwa 100° erweicht und braun gefärbt ist. Wahrscheinlich sind hierbei das Resinol und das Resinotannol zusammen erhalten worden und noch als Ester gebunden. Daß die Körper in dieser Form ein in kochendem Wasser weich werdendes braunes Harz bilden, habe ich schon oben angeführt.

4. Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Natriumbisulfit zur Ermittelung von Aldehyden und Ketonen.

Die klare, hellgelbe, ätherische Lösung, aus der jetzt die Harzbestandteile entfernt waren, wurde mit Natriumbisulfit gut durchgeschüttelt. Krystalle konnten hierbei nicht beobachtet werden. Die Sulfitlösung wurde mit Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert. Der getrocknete Aether hinterließ keinen Rückstand, speziell konnte mit Phloroglucin und Salzsäure keine Vanillinreaktion erhalten werden, auf das ich besonders fahndete. Auch Thoms-Biltz haben Vanillin nicht gefunden[1]).

---

[1]) Wenn auch im obigen Gange der Untersuchung kein Aldehyd oder Keton gefunden wurde, so gibt doch der ganze unveränderte Balsam deutliche Reaktionen mit Phloroglucin + Salzsäure und fuchsinschwefliger Säure.

5. Destillation unter Einleiten von Wasserdampf, um flüchtige Kohlenwasserstoffe und andere leicht flüchtige Körper zu isolieren.

Von der ätherischen Lösung, die mit Natriumbisulfit behandelt war, wurde der Aether abdestilliert. Der ölige, stark aromatische Rückstand wurde unter Einleiten von Wasserdampf drei Tage lang destilliert. Hierbei ging zuerst ein wohlriechendes farbloses Oel über und später ein zweiter Körper, der sich in weißen Flocken in der Vorlage sammelte. Beide Körper wurden getrennt aufgefangen. Das erste Destillat wurde ausgeäthert, der Aether mit Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Zurück blieb ein schwach gelb gefärbtes, aromatisch riechendes Oel, welches der Destillation im Vakuum unterworfen wurde. Hierbei war keine konstante Siedetemperatur zu erhalten und daher anzunehmen, daß das Oel ein Gemisch war. Inzwischen hatte ich die im Kolben bei der Destillation mit Wasserdampf zurückgebliebene Flüssigkeit verseift und weiter untersucht und dabei die Anwesenheit zweier aromatischer Alkohole konstatiert. Ich nehme also an, daß das Oel, wahrscheinlich ein Kohlenwasserstoff, gemischt war mit einem der Alkohole. Um diesen zu beseitigen, suchte ich ein höher siedendes Derivat des Alkohols darzustellen, nämlich den Benzoësäureester, die gesamte Menge Oel wurde nach dem Verfahren von Schotten-Baumann benzoyliert, das Produkt mit Wasserdampf destilliert, das Destillat ausgeäthert, der Aether getrocknet und abdestilliert. Das erhaltene Oel wurde im Vakuum destilliert. Das Resultat war folgendes:

1. Fraktion bei 116—120° und 10 mm Druck.
2. „ „ 121—124° „ 10 „ „
3. „ „ 124—134° „ 10 „ „
4. „ „ 204° „ 10 „ „

Fraktion 1—3 waren im Siedepunkt so verschieden, daß anzunehmen war, daß sie auch jetzt noch keinen einheitlichen Körper darstellten, was die Analyse bestätigte:

Fraktion 2 gab C = 82,00% und H = 10,10%
„ 3 „ C = 85,80 „ „ H = 11,40 „
C = 85,86 „ „ H = 11,38 „

Fraktion 4 wurde nicht analysiert, weil sie im Siedepunkt fast ganz identisch war mit dem später erhaltenen Benzoësäureester des Phenylpropylalkohols.

Fraktion 3 wurde nun unter gewöhnlichem Druck destilliert. Es ging bei 253—254° fast alles konstant über. Eine Analyse ergab C = 85,6% und H = 11,75%. Da hiernach noch immer kleine Mengen eines sauerstoffhaltigen Körpers dem Kohlenwasserstoff beigemengt

waren, destillierte ich den Körper über metallisches Natrium. Es ging alles konstant bei 261—262° über als farbloses, aromatisch riechendes Oel. Im Kolben hinterblieb ein mißfarbiger Rückstand. Das Oel wurde analysiert:

1. 0,152 g Substanz lieferten 0,49025 g CO_2 und 0,162 g H_2O.
   Daraus berechnen sich C = 87,96% und H = 12,2%.
2. 0,16575 g Substanz lieferten 0,53475 g CO_2 und 0,18525 g H_2O.
   Daraus berechnen sich C = 87,98% und H = 12,4%.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_{16}$: C = 88,23%, H = 11,8%.

Um die Anzahl der Doppelbindungen zu bestimmen, wurden 0,5 g des Oeles in Essigsäure gelöst und $^1/_{10}$ N.-Bromlösung in Eisessig aus der Bürette tropfenweise zufließen gelassen. Sehr charakteristisch war die schöne Farbenreaktion, welche hierbei stattfand. Nach den ersten 10—20 Tropfen färbte sich die Flüssigkeit schwach violett, welche Farbe allmählich dunkler wurde, und bei weiterem Zufließen der Bromlösung in Blau und Dunkelblau überging, dann allmählich abnahm und dunkelgrün, hellgrün, gelbgrün wurde, endlich gelbrot, womit die Reaktion beendet war. Dieser Endpunkt war schwer scharf zu bestimmen. Die in Arbeit genommene Menge Oel verbrauchte ungefähr 79,5 ccm Bromlösung = 0,636 g Brom. Nach der Gleichung:

$$0{,}5 : 0{,}636 = 136 : x$$

ergibt sich 173 als molekulare Addition von Brom, also zwei Atome. Das Terpen hat infolgedessen nur eine Doppelbindung im Kern. Das Bromderivat ist ein trübes, halbflüssiges Oel von stark aromatischem Geruch. Aus Mangel an Material konnte ich den Kohlenwasserstoff nicht weiter charakterisieren. Wahrscheinlich ist es ein echtes Terpen, worauf die ermittelte einzige Doppelbindung schließen läßt, obschon der sehr hohe Siedepunkt dagegen spricht.

Die bei der Wasserdampfdestillation in die zweite Vorlage in Flocken übergegangene Substanz wurde ausgeäthert, der Aether getrocknet und abdestilliert. Der Rückstand, ein dunkelbraunes, dickflüssiges Oel, wurde verseift und dabei in Zimmtsäure und Phenylpropylalkohol gespalten. Der Ester war also in geringer Menge mit den Wasserdämpfen übergegangen. Ich habe mich mit ihm im nächsten Abschnitt zu beschäftigen.

5. Verseifung des Rückstandes unter Durchleitung von Wasserdampf.

Als bei der Destillation mit Wasserdampf kein flüchtiges Oel mehr überging, wurde der flüssige Kolbeninhalt mit konzentrierter Natronlauge versetzt und durch Einleiten von Wasserdampf verseift. Bei Eingießen der Lauge war ein Niederschlag entstanden, der sich durch den Wasserdampf wieder löste. Es ging zwei Tage lang massenhaft ein wohlriechendes Oel über. Das Destillat wurde ausgeäthert

der Aether getrocknet und abdestilliert. Es hinterblieb ein hellgelbes, aromatisch riechendes Oel, welches im Vakuum destilliert wurde. Bei 140—146° unter 18 mm Druck ging fast alles über, getrennt in drei Fraktionen. Beim Stehen über Nacht war die letzte Fraktion und der im Kolben verbliebene Rest krystallinisch geworden. Da die Krystalle einen so niedrigen Schmelzpunkt hatten, daß sie schon bei Berührung mit den Händen flüssig wurden, wurden sie in der Kälte auf Ton getrocknet. Weil bei den weiteren fraktionierten Destillationen die letztere Fraktion stets krystallinisch wurde, wurde die Flüssigkeit wieder destilliert und diese Operation so lange (12 mal) wiederholt, bis keine Krystalle mehr erhalten wurden. Die auf Ton getrockneten Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisiert, der Ton ausgeäthert und das so gewonnene Oel mit der letzten Fraktion des ersten Oeles gemischt und wieder destilliert.

Die so gewonnene weiße, aromatisch riechende, krystallinische Substanz schmilzt bei 33°. Bei Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde Benzaldehyd erhalten.

Elementaranalyse:

0,18575 g Substanz lieferten 0,547 g CO_2 und 0,128 g H_2O.
Daraus berechnen sich C = 80,32%, H = 7,6%.
Berechnet für die Formel $C_9H_{10}O$: C = 80,6%, H = 7,46%.

Die Substanz war damit als Zimmtalkohol nachgewiesen. Die Bromverbindung wurde dargestellt durch Eingießen von mit Chloroform verdünntem Brom in eine Chloroformlösung des Alkohols. Das aus Aether umkrystallisierte Bromderivat zeigte den Schmelzpunkt 74°.

Das Oel, von dem kein Zimmtalkohol mehr zu erhalten war, hatte einen wenig konstanten Siedepunkt, es enthielt offenbar noch Zimmtalkohol in Lösung. Um diesen zu beseitigen, wurde versucht, ein höher siedendes Derivat des Alkohols darzustellen und zu diesem Zwecke nach Schotten-Baumann benzoyliert. Der erhaltene Benzoësäureester des Alkohols wurde im Dampfstrom destilliert, ausgeäthert und nach Trocknen des Aethers, Abdestillieren desselben im Vakuum destilliert. Es ging bei 114—115° und 9 mm Druck ein kleiner Teil über, dann sank das Thermometer, und die Destillation mußte im Sandbade fortgeführt werden. Es ging nun bei 201,5—202,5° und 10 mm Druck fast alles über.

Die zwei Fraktionen wurden analysiert.

A. Die bei 114—115° siedende Fraktion gab folgende Zahlen:

1. 0,180 g Substanz lieferten 0,5207 g CO_2 und 0,1342 g H_2O.
   Daraus berechnen sich C = 78,9% und H = 8,3%.
2. 0,2285 g Substanz lieferten 0,6622 g CO_2 und 0,182 g H_2O.
   Daraus berechnen sich C = 79,0% und H = 8,7%.

Berechnet für die Formel $C_9H_{12}O$: C = 79,4%, H = 8,8%.

B. Die bei 201,5—202,5° siedende Fraktion gab folgende Zahlen:

1. 0,131 g Substanz lieferten 0,3820 g CO_2 und 0,0821 g H_2O.
   Daraus berechnen sich C = 79,5%, H = 6,90%.
2. 0,179 g Substanz lieferten 0,522 g CO_2 und 0,109 g H_2O.
   Daraus berechnen sich C = 79,4%, H = 6,76%.
3. 0,17355 g Substanz lieferten 0,50925 g CO_2 und 0,10525 g H_2O.
   Daraus berechnen sich C = 80,0% und H = 6,74%.

Berechnet für die Formel $C_{16}H_{16}O_2$: C = 80,0%, H = 6,67%.

Aus diesen Analysen geht hervor, daß beim Benzoylieren nicht alles Oel in Benzoësäureester übergeführt war, sondern daß ein Teil nicht in Reaktion getreten war und weiter, daß der mit Zimmtalkohol gemischte Alkohol Phenylpropylalkohol war. Der Kolbenrückstand war wahrscheinlich hauptsächlich der höher siedende Benzoësäureester des Zimmtalkohols.

Dieses durch die Analysen erhaltene Resultat wurde weiter in folgender Weise bestätigt: das bei 201,5—202,5° siedende Oel wurde verseift; die abgespaltene Säure als Benzoësäure charakterisiert, das Oel wieder nach dem Ausäthern und Abdestillieren des Aethers im Vakuum destilliert und analysiert:

0,1896 g Substanz lieferten 0,5491 g CO_2 und 0,1495 g H_2O.
Daraus berechnen sich C = 79,1% und H = 8,78%.
Berechnet für Phenylpropylalkohol $C_9H_{12}O$: C = 79,4%, H = 8,8%.

1,0 g des durch Verseifung erhaltenen Oeles wurde mit Cr_2O_3 in Essigsäurelösung oxydiert und lieferte ein krystallinisches Produkt, das aus Wasser umkrystallisiert feine nadelförmige farblose Krystalle vom Schmp. 47° lieferte, Hydrozimmtsäure $C_6H_5CH_2CH_2COOH$, womit die aus dem Ergebnis der Analyse begründete Annahme des Phenylpropylalkohols bestätigt war.

Thoms und Biltz haben den von Harzbestandteilen befreiten, flüssigen und öligen Rückstand sofort verseift und dadurch die leicht flüchtigen Körper gemischt erhalten. Sie haben in ihrem Balsam ebenfalls Zimmtalkohol gefunden und den Phenylpropylalkohol indirekt ermittelt, ferner haben sie noch die Anwesenheit eines Kohlenwasserstoffs vermutet, den ich oben besprochen habe. Aus dem nach beendigter Verseifung und Destillation mit Wasserdampf im Kolben verbleibenden Inhalt wurde nach Ansäuern mit Schwefelsäure reichlich Zimmtsäure erhalten und daneben noch eine kleine Menge Resinol II, welches wahrscheinlich als Zimmtsäureester vorhanden gewesen war.

Ich habe in dem von mir untersuchten Balsam die folgenden Körper nachgewiesen:

Honduresen $C_{64}H_{64}O_{10}$,
Honduresinol $C_{16}H_{26}O_2$,
Styresinol $C_{16}H_{26}O_2$,
Honduresinotannol $C_{40}H_{45}O_{10}$.
Kohlenwasserstoff (Terpen) $C_{10}H_{16}$,
Zimmtalkohol $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH_2OH$,
Phenylpropylalkohol $C_9H_{12}O$,
Zimmtsäure $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot COOH$.

Die von den Herren Thoms und Biltz in dem von ihnen untersuchten Balsam gefundenen Bestandteile habe ich oben überall angeführt.

Es entsteht nun die Frage, ob sich Vermutungen aussprechen lassen über die Abstammung des Balsams. Ich kann darüber folgendes sagen:

1. Der Balsam stammt nicht von den Früchten der Toluifera Pereirae, es läßt mit dem von Germann untersuchten Auszug dieser Früchte keine nähere Verwandtschaft erkennen.

2. Er ist nicht identisch mit dem von Stenhouse untersuchten Balsam, da er kein Myroxocarpin enthält.

3. Er kann auch nicht aus Einschnitten in den Stamm der Toluifera Pereirae gewonnen werden aus folgender Erwägung: Ich habe schon im Eingang meiner Arbeit darauf hingewiesen, daß Toluifera Pereirae, die den Perubalsam liefert und Toluifera Balsamum, die den Tolubalsam liefert, botanisch mindestens sehr nahe verwandt sind. Das kommt auch in den Bestandteilen der Balsame zum Ausdruck:

Perubalsam:	Tolubalsam:
Vanillin	Vanillin
Benzylalkohol	Benzylalkohol
Peruviol	—
Peruresinotannol $C_{18}H_{20}O_5$	Toluresinotannol $C_{17}H_{18}O_5$
Zimmtsäure	Zimmtsäure
Benzoësäure	Benzoësäure.

(Vielleicht weist eine neue Untersuchung das Peruviol auch noch im Tolubalsam nach.)

Wenn nun mein Balsam derselben Abstammung wäre wie der Perubalsam, so müßte er diesem in der Zusammensetzung mindestens so nahe verwandt sein, wie der Tolubalsam. Von Stoffen, die in den beiden genannten fehlen, nenne ich nur das Resen, die Resinole und den Kohlenwasserstoff, sie sind Repräsentanten ganzer Körperklassen.

4. Ist zu erwägen, ob der Balsam in einem Zusammenhang mit dem amerikanischen Styrax steht, wobei ich auch auf die im Anfang gegebenen Andeutungen verweise. Ich will gestehen, daß der ganz an Styrax erinnernde Geruch mich anfangs zu einer solchen Annahme verleitete, und daß ich auch längere Zeit im Verlaufe meiner Arbeit daran festgehalten habe. Jetzt, wo sie beendigt ist, sehe ich, daß sie irrig war. Wir kennen nach der Untersuchung von van Itallie aus dem amerikanischen Styrax folgende Stoffe:

Vanillin,
Zimmtsäure,
Phenylpropylalkohol,
Storesinol,
Styrol.

Von diesen fehlen in meinem Balsam Vanillin und Styrol, dafür enthält er von Stoffen, die dem Styrax fehlen: Honduresen, Honduresinol, Honduresinotannol, Zimmtalkohol und den Kohlenwasserstoff. Diese Unterschiede sind so groß, daß man an eine nähere Verwandtschaft nicht denken kann, auch nicht daran, daß der Balsam ein flüssiger Anteil des Styrax ist. Bezüglich des Kohlenwasserstoffes möchte ich freilich auf einen Punkt hinweisen. Tschirch (Harze und Harzbehälter S. 203) macht darauf aufmerksam, daß van Itallie den Zimmtsäurephenylpropylester als sehr angenehm riechende Flüssigkeit erhalten habe, während er nach Müllers Angaben fast geruchlos sei. Der aus meinem Balsam erhaltene Ester war ebenfalls geruchlos. Es scheint mir möglich, daß der von van Itallie dargestellte noch einen Kohlenwasserstoff enthalten hat.

Daß dieser weiße Perubalsam, wenn es gelingen sollte, ihn regelmäßig und in größeren Mengen zu erhalten, sich für eine pharmazeutische Verwendung nach Art anderer, ähnlicher Stoffe wohl eignen würde, ist zweifellos. Seiner hellen Farbe wegen kann er sogar von dem dunklen Perubalsam einen gewissen Vorrang beanspruchen, steht ihm aber freilich in der Lieblichkeit des Geruches nach. Wegen seiner Verwertbarkeit verweise ich auf den hohen Gehalt an Zimmtsäure, der über 25% beträgt, und wovon das meiste als Ester, also in besonders günstiger Form zugegen ist.

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut der Herzogl. technischen Hochschule.
Von H. Beckurts.

Ueber das ätherische Oel von Achillea nobilis.

Von P. Echtermeyer.

Untersuchungen über das ätherische Oel des Krautes, der Blüten und der Samen von Achillea nobilis hat bereits im Jahre 1835 L. F. Bley[1]) ausgeführt. Nach dieser Zeit finden sich Untersuchungen anderer Forscher über das ätherische Oel der genannten Komposite in der Literatur nicht. Nach L. F. Bley ist das ätherische Oel der Samen gelblich, fast weiß, von dicker, butterähnlicher Konsistenz, von durchdringendem kampferartigen Geruche und von starkem, aromatischen, etwas bitterlichen Geschmacke. Das aus den Blüten erhaltene Oel ist von wenig gelber Farbe und besitzt einen sehr kräftigen, dem Schafgarbenblütenöl ähnlichen, doch feineren, mehr kampferartigen Geruch und aromatischen, ebenfalls kampferartigen, etwas bitteren Geschmack. Das aus dem Kraute erhaltene Oel war ebenfalls von gelber Farbe, besaß durchdringenden, kampferartigen Geruch und stark aromatisch-kampferartigen Geschmack. Das spezifische Gewicht wurde zu 0,970 angegeben. Aus trockenen Blüten erhielt Bley 0,24, aus trockenem Kraute 0,26, aus den Samen 0,19% ätherisches Oel. Der Güte des Hofapothekers Dr. Weppen in Blankenburg a. H. verdankt das pharmazeutische Institut eine kleine Menge ätherisches Oel, welche derselbe aus dem blühenden Kraut von Achillea nobilis selbst gewonnen hat. Dies Oel ist zu den nachfolgenden Untersuchungen benutzt worden.

Das Oel war von grünlich gelber Farbe und besaß einen starken, an Schafgarbe erinnernden, kampferartigen Geruch, sowie gewürzhaft bitteren Geschmack. Das spezifische Gewicht war 0,9353 bei 15° C. Das Oel ist linksdrehend und zeigt im 200 mm Rohr den Drehungswinkel —20,82°.. Das mittelst Glaubersalz entwässerte Oel ließ sich unter gewöhnlichem Drucke unter geringer Abspaltung von Wasser unzersetzt destillieren, und zwar ging das Oel zwischen 170—265° über.

Um Aufschluß über die Bestandteile der innerhalb dieser Temperaturgrenzen erhaltenen Fraktionen zu erhalten, sind von einigen Fraktionen Elementaranalysen ausgeführt. Die Analysen ergaben die folgenden Werte:

---

[1]) Arch. d. Pharm., Band 51 (1835) 69; 52 (1835) 123; 53 (1835) 43.

Analysen:

der Fraktion I, 170—200°

0,0690 g Substanz gaben 0,2124 g CO_2 und 0,0709 g H_2O;

der Fraktion II, 200—208°

0,1763 g Substanz gaben 0,5105 g CO_2 und 0,1692 g H_2O;

der Fraktion V, 233—265°

0,2271 g Substanz gaben 0,6589 g CO_2 und 0,2149 g H_2O.

Berechnet auf die Formeln:			Gefunden: Fraktionen		
$C_{10}H_{16}O$	$C_{10}H_{18}O$	$C_{10}H_{16}$	I.	II.	V.
C = 78,96 %	77,92 %	88,23 %	83,91 %	78,97 %	79,12 %
H = 10,53 „	11,68 „	11,76 „	11,42 „	10,66 „	10,66 „

Aus den gefundenen Zahlen geht hervor, daß sämtliche Fraktionen sauerstoffhaltige Bestandteile enthalten. Und zwar ist anzunehmen, daß Fraktion I. 170—200°, reich an Terpenen ist, da sonst der Kohlenstoff- wie Wasserstoffgehalt ein bedeutend geringerer sein würde. Ferner gab uns die Analyse der höchst siedenden Anteile des Oeles (Fraktion V. 233—265°) darüber Aufschluß, daß Sesquiterpene in dem Oel nicht vorhanden sein können, da ja sonst ein höherer Kohlenstoffgehalt gefunden werden mußte.

Ich habe nun zunächst in dem Rohöle durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge den Estergehalt bestimmt.

Zu diesem Zwecke wurden 2 g des Rohöles mit 10 ccm alkoholischer $^1/_2$ N.-Kalilauge in einem kleinen, mit Steigrohr versehenen Kölbchen, ungefähr eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit 50 ccm Wasser verdünnt und der Ueberschuß der Lauge mit $^1/_2$ N.-Salzsäure zurücktitriert. 2 g des Rohöles brauchten 3,7 ccm $^1/_2$ N.-Kalilauge, entsprechend 18,2% Ester berechnet auf die Formel $C_{10}H_{17}O(CO\,CH_3)$.

Um den Prozentgehalt an freiem Alkohol im ursprünglichen Oel zu bestimmen, wurden 10 ccm des Oeles mit der gleichen Menge Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 1 g wasserfreiem Natriumacetat in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben ca. 2 Stunden im gleichmäßigen Sieden erhalten. Das überschüssige Essigsäureanhydrid wurde nach dem Erkalten durch Wasser unter halbstündiger Erwärmung auf dem Wasserbade zersetzt. Das sich ausscheidende Oel im Scheidetrichter getrennt und bis zur neutralen Reaktion mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen. Das so gewonnene, gelblich gefärbte Oel wurde über entwässertem Glaubersalz getrocknet und nach dem Trocknen mit alkoholischer Kalilauge in bekannter Weise verseift.

2 g des acetylierten Rohöles brauchten 196 mg N.·KOH, dies entspricht einer Verseifungszahl 98 = 34,3% Ester. Hiernach ist eine der Differenz (34,3—18,2) entsprechende Estermenge als freier Alkohol in dem Rohöl enthalten. Es würden demnach 13,1% freier Alkohol,

berechnet auf die Formel $C_{10}H_{18}O$ in dem ursprünglichen Oele enthalten sein.

Das acetylierte Rohöl hatte einen pfefferminzartigen Geruch und zersetzte sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck unter Abspaltung von Essigsäure.

Nachdem so ein Gehalt an Ester und freiem Alkohol festgestellt war, versuchte ich durch wiederholte fraktionierte Destillation zu möglichst reinen, einheitlichen Fraktionen zu gelangen. Doch trat, sobald die Temperatur 200° erreicht hatte, geringe Wasserabspaltung ein, infolgedessen die Fraktionen sich trübten. Weiterhin wurden die verschiedenen Fraktionen mit Eiskochsalzkühlung behandelt, um so durch Ausfrieren etwa vorhandene feste Bestandteile zu isolieren, jedoch mit negativem Resultat.

Um zu erfahren, ob unter den sauerstoffhaltigen Bestandteilen des Oeles sich Aldehyde oder solche ketonartiger Natur befanden, wurden die einzelnen Fraktionen mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumkarbonatlösung versetzt; wir erhielten jedoch in keinem Falle krystallinische Abscheidungen, ein Zeichen, daß in dem Oel das Vorhandensein von Aldehyden und Ketonen ausgeschlossen ist. Da in dem gewöhnlichen Schafgarbenöl als einziger Bestandteil von Schimmel & Co. Cineol nachgewiesen ist, lag die Vermutung nahe, daß sich dieser Körper auch im Edelschafgarbenöl vorfinden würde.

Es wurden daher 5 ccm der in Frage kommenden Fraktion 170—195° mittelst der von Hirschsohn[1]) angegebenen Reaktion mit Jodol auf Cineol geprüft, jedoch ohne Erfolg.

Nachdem erwiesen war, daß das Oel im wesentlichen ein Gemisch von Terpenen, Estern und Alkohol ist, welches aber durch fraktionierte Destillation nicht getrennt werden kann, versuchte ich zunächst die Alkohole durch wasserentziehende Mittel, wie Zinkchlorid und Phosphorpentoxyd, in die entsprechenden Terpene überzuführen, um daraus rückschließend Aufschluß über die vorliegenden Alkohole zu erhalten. Versuche, das Oel mittelst Zinkchlorid und Phosphorpentoxyd in der Bombe in ein Terpengemisch zu verwandeln, führten nur zu harzigen Produkten. Zur Vermeidung der Verharzung ließ ich das Oel langsam aus einem Tropftrichter in einen Phosphorpentoxyd enthaltenden Fraktionierkolben fließen. Die sofort unter Gelbwerden des Kolbeninhalts eintretende Erhitzung wurde durch Kühlung gemindert. Das so erhaltene Produkt wurde vom Phosphorpentoxyd durch Vakuumdestillation getrennt und nochmals derselben Operation unterworfen. Ich erhielt auf diese Weise ein wasserhelles Destillat von terpen- und kampferartigem Geruch. (Fortsetzung folgt.)

[1]) Bertram u. Walbaum, Arch. Pharm. 235 (1897) 178.

Veronal neues Hypnoticum

prompt und sicher wirkend; frei von schädlichen Nebenwirkungen.

Dos.: 0,5—1 g., in heissem Thee gelöst z. n.

Theocin-Natr. acetic.

neues mächtiges Diureticum.

Dos.: 0,3—0,5 g. drei- bis bis viermal täglich z. n.

Citarin
Helmitol
Agurin

Aspirin
Mesotan
Trional

Creosotal-Bayer

Duotal-Bayer

Theobromin. pur., Theobromin.-Natr. salicylic. —
Phenacetin — Sulfonal — Piperazin — Salol —
Salicylsäure und salicylsaures Natron
„Marke Bayer"

bekannt durch grösste Reinheit und hervorragend schönes Aussehen.

Acid. salicylic. voluminos., besonders geeignet für Handverkauf.

ICHTHYOL.

Der Erfolg des von uns hergestellten speziellen Schwefelpräparats hat viele sogenannte Ersatzmittel, wie z. B. **Litol, Isarol, Petrosulfol, Trasulfan, Thiolin, Ichthammon** etc. etc., hervorgerufen, welche **nicht** identisch mit unserem Präparat sind und welche obendrein unter sich verschieden sind, wofür wir in jedem einzelnen Falle den Beweis antreten können. Da diese angeblichen Ersatzpräparate anscheinend unter Mißbrauch unserer Markenrechte auch manchmal fälschlicherweise mit

Ichthyol

oder

Ammonium sulfo-ichthyolicum

gekennzeichnet werden, trotzdem unter dieser Kennzeichnung nur unser spezielles Erzeugnis, welches einzig und allein allen klinischen Versuchen zugrunde gelegen hat, verstanden wird, so bitten wir um gütige Mitteilung zwecks gerichtlicher Verfolgung, wenn irgendwo tatsächlich solche Unterschiebungen stattfinden.

Ichthyol-Gesellschaft
Cordes, Hermanni & Co.
Hamburg.

Prof. Dr. Soxhlet's

Nährzucker

als Zusatz zur Kuhmilch, beste Dauernahrung für gesunde und kranke Säuglinge vom frühesten Lebensalter an, klinisch bewährt bei akuten u. chronischen Verdauungsstörungen. Detailpreis der Büchse von ½ Kilo Inhalt **Mk. 1.50**; Detailpreis der Büchse von 300 gr. Inhalt **Mk. 1.—**.

Verbesserte Liebigsuppe in Pulverform. Die Büchse à ½ Kilo Inhalt **Mk. 1.50**.

Nährzucker-Kakao,

wohlschmeckendes, kräftigendes Nährpräparat für Kinder u. Erwachsene, Kranke u. Genesende. Detailpreis der Büchse von ⅓ Kilo Inhalt **Mk. 1.80**.

In den meisten Apotheken.

Nährmittelfabrik München, G. m. b. H., in Pasing.

D. A. V. HORA RUIT.

Soeben erschienen:

Die

Apothekengesetzgebung

Ein Leitfaden zur **Vorbereitung auf die pharmazeutischen Prüfungen,** von Apothekenbesitzer Leuken in Süchteln bearbeitet.

Wiederholt hat sich, sowohl bei Prüfungen der Lehrlinge, bei Besichtigung, wie bei staatlichen Prüfungen, auf dem Gebiete der Gesetzeskunde der Mangel einer übersichtlichen Zusammenstellung aller die Pharmazie betreffenden gesetzlichen Bestimmungen bemerkbar gemacht. Die vielen und vortrefflichen Gesetzsammlungen erfüllen, nach der Ansicht der betreffenden Kreise, sowohl der Examinanden wie der Lehrherren und Examinatoren, weil zu umfangreich, die Vorbereitung auf die Prüfungen nur unvollkommen.

Wenn das Werkchen auch in erster Linie für die preussischen Pharmazeuten geschrieben ist, so ist dasselbe doch dadurch, dass Raum gelassen ist zur schriftlichen Eintragung der wenigen Sonderbestimmungen, die für andere Bundesstaaten gültig sind, für weitere Kreise verwendbar.

Das Register ist sehr ausführlich angelegt und kann deshalb bei dem Repetieren gute Dienste leisten.

Durch dieses Register, sowie die vollständige Wiedergabe der verschiedenen „Verzeichnisse" und die genaue Angabe der Gesetzesstellen und Daten, dürfte die Zusammenstellung sich **auch für die Praxis des Apothekers** eignen.

In geschmackvollem, flexiblem Einbande, Taschenbuchformat, inkl. Porto und Verpackung Mk. 2.—.

Zu beziehen vom:

Deutschen Apotheker-Verein, Berlin C. 2.

Die geehrten Leser werden gebeten bei Bestellungen auf die Anzeigen unserer Zeitschrift Bezug nehmen zu wollen.

Sapolentum Hydrarg. Görner

zur farblosen Quecksilber-Schmierkur

ist in Gelatinekapseln dispensierte 33⅓% Quecksilbersalbe, löst sich in Wasser.

Preis für 1 Schachtel mit je 10 Kapseln: à 3 gr. = 1.50, à 4 gr. = 1.75, à 5 gr. = 2 M., wie ungt. ciner. in Papier.

Zu beziehen durch alle Großhandlungen oder direkt von

Görner, Hofapotheker

Berlin W., Ansbacherstr. 8.

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

LIBRARY

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 243. Heft 4.

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1905.

JUN 30 1905

Ausgegeben den 5. Juni 1905.

INHALT.

Seite

P. Echtermeier, Aetherisches Oel von Achillea nobilis (Schluß) . . . 241
L. Rosenthaler, Pentosenreaktionen von Saponinen 247
A. Tschirch und **Paul**, Ueber das Euphorbium 249
Carl Thomae, Ueber Keton-Ammoniakverbindungen:
Allgemeines und Darstellungsmethoden 291
Methyläthylketonammoniak 294
Guido Goldschmiedt, Ueber Kondensationsprodukte der o-Aldehydokarbonsäuren 296
E. Rupp, Ueber eine titrimetrische Methode der Quecksilberbestimmung 300
E. Schmidt, Ueber die Alkaloide einiger mydriatisch wirkender Solanaceen 303
Adolph Kircher, Ueber die mydriatisch wirkenden Alkaloide einiger Daturaarten 309

Eingegangene Beiträge.

A. Tschirch und **B. Hoffbauer**, Weitere Studien über die Aloe, besonders einige seltenere Aloesorten.
A. Tschirch und **E. Schereschewski**, Ueber Balata.
Dieselben, Ueber das Chicle-Gummi.
H. Frerichs und **G. Rodenberg**, Elektrolytische Bestimmung kleiner Arsenmengen.
M. Scholtz, Titrimetrische Bestimmung der Chlorate und Bromate.
C. Thomae, Ueber Keton-Ammoniakverbindungen.

(Geschlossen den 28. V. 1905.)

SANATOGEN

wirksamstes nervenstärkendes Kräftigungsmittel.

Von mehr als 2000 Aerzten aller Culturländer erprobt und

glänzend begutachtet.

Literatur auf Wunsch gratis und franco von Bauer & Cie., Berlin S.W. 48.

Anzeigen.

1/1 Seite zum Preise von M 50.—; 1/2 Seite zum Preise von M 30.—; 1/4 Seite zum Preise von M 20.—; 1/8 Seite zum Preise von M 10.—. Die Grundschrift ist Petit. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 4200 — M 10.—. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv“ entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Weinkellerei

der Handelsgesellschaft Deutscher Apotheker m. b. H.

Berlin C.2, Neue Friedrichstr. 43

Köln — München

(früher Weinkellerei des Vereins der Apotheker Berlins u. der Umgegend E. V.)

empfiehlt den Herren Apothekenbesitzern folgende **unter eigener Kontrolle** stehende

Medizinal-Weine und Cognacs:

Ungarwein, Sherry, Portwein, Malaga, Rotweine, Rhein- und Moselweine, deutsche und französische Cognacs und Schaumweine.

Außer diesen genannten können sämtliche anderen Weine und Spirituosen von der **Handelsgesellschaft** bezogen werden, man verlange ausführliche Preisliste.

Die Lieferung erfolgt für Groß-Berlin frei Haus, nach außerhalb frei Bahnhof Berlin.

Den Mitgliedern der Handelsgesellschaft werden alle gefl. Weineinkäufe bei der Gewinnverteilung in Anrechnung gebracht, weshalb wir bitten, auch den Bedarf in Weinen für den Privatgebrauch bei der Handelsgesellschaft zu decken.

GLASHÜTTE BEI KOSTEBRAU I. S.

FRIEDRICHSTHAL

Hauptfabrikation: Flaschen u. Gläser für alle chemischen, pharmazeutischen und technischen Produkte in vorzüglicher Qualität. Medizinglas, sign. Standgefässe, Spezialitätenflaschen u. s. w.

F. Hoffmann-La Roche & Cie.

Fabrik chem.-pharmaceut. Producte

Basel, Schweiz. — Grenzach, Baden.

empfehlen den Herren Apothekern ihre bestens bekannten Producte zum Bezug durch die Grossohäuser:

Airol Arsylin Asterol

Acetylsalicylsäure, Bismuth. subgallic.

Cocain hydrochloric. puriss.,

sämmtlichen Proben, auch der Mac Lagan-Probe genau entsprechend.

Codein, Coffein und deren Salze

***Digalen** (Digitox. solub. Cloetta)*

Guajacol crist. und liquid.

Methylsulfonal

Protylin, Eisenprotylin und Bromprotylin

pulv. und tabul.

Sirolin Sulfosotsyrup

Thiocol, Thiocolpastillen

Thigenol, Thigenolseife

Man verlange die Marke „**Roche**".

Zur Befreiung von etwa noch anhaftenden, sauerstoffhaltigen Bestandteilen wurde das Oel mehrmals über Natrium destilliert. Die fraktionierte Destillation unter gewöhnlichem Druck gab zwei Fraktionen:

Fraktion I 153—161° zeigte einen kampferartigen Geruch, während Fraktion II 171—177° mehr terpenartig roch.

Die Analysen der beiden Fraktionen ergaben folgende Werte:

Fraktion I, 153—161°

0,2116 g Substanz gaben 0,6856 g CO_2 und 0,2250 g H_2O;

Fraktion II, 171—177°

0,2288 g Substanz gaben 0,7416 g CO_2 und 0,2338 g H_2O.

Berechnet auf die Formel $C_{10}H_{16}$:		Gefunden:	Fraktion
		I.	II.
C_{10} = 120 =	88,23 %	88,36 %	88,41 %
H_{16} = 16 =	11,76 „	11,81 „	11,36 „
136 =	99,99 %		

Ich versuchte nun zunächst die in den beiden Fraktionen vorliegenden Terpene näher zu charakterisieren. Mehrere Versuche, mittelst Amylnitrit und Acetylchlorid in Eisessiglösung die betreffenden festen Nitrosylchloride darzustellen, schlugen fehl. Es waren also demnach die Terpene, welche feste Nitrosylchloride geben, ausgeschlossen. Die charakteristische Blaufärbung, welche bei Anwesenheit von Sylvestren mittelst Schwefelsäure in Essigsäureanhydridlösung erfolgt, trat nicht ein. Ein sicheres Zeichen, daß Sylvestren nicht vorhanden sein kann. Ebenfalls gelang es nicht, durch Behandeln mit Brom in Eisessiglösung, trotz wiederholter Versuche, feste Additionsprodukte zu erhalten. Bei diesen Versuchen beobachtete ich stets eine Blaufärbung, die einige Zeit anhielt und dann beim längeren Stehen in Braun überging. Auf den vermutlichen Grund dieser Reaktion werde ich am Schluß dieser Arbeit noch näher eingehen. Beim Behandeln der Fraktion I 153—161° mit Eisessig und Schwefelsäure färbte sich die Terpenlösung rötlich, eine Reaktion, welche bei Anwesenheit von Kampfen oder Fenchen eintritt.

Um nun zu ermitteln, welches von beiden der Terpene in der Fraktion I vorlag, wurden 5 g des Oeles mit 13 g Eisessig und ½ g 50%iger H_2SO_4 in einem kleinen Kolben ca. 3 Stunden unter häufigem Umschütteln auf 50—60° erwärmt. Nach beendeter Reaktion wurde das rotbraun gefärbte Gemisch in Wasser gegossen, das abgeschiedene Acetat wiederholt mit Wasser gewaschen und durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge in üblicher Weise verseift. Nachdem der Alkohol entfernt war, fiel auf Zusatz von Wasser eine gelblich gefärbte, krümelige Masse aus. Dieselbe wurde abfiltriert und zur Reinigung in Petrolätherlösung mit Tierkohle behandelt. Nach dem

Verdunsten des Petroläthers erhielt ich in geringer Menge ein krystallinisches Produkt, das gegen 210° schmolz. Der Schmelzpunkt von reinem Isoborneol liegt bei 212°.

Daß das auf diese Weise erhaltene Produkt wirklich aus Isoborneol und nicht aus Isofenchylalkohol bestand, geht aus dem hohen Schmelzpunkt hervor, da ja Isofenchylalkohol schon bei 61,5—62° schmilzt. Es ist also somit das von 153—161° siedende Terpen Kampfen. Dasselbe hatte das spezifische Gewicht 0,8498 bei 23°.

Um die im Oele vorhandenen Alkohole möglichst frei von anderen Beimischungen zu erhalten, versuchte ich, dieselben durch Behandlung mit metallischem Natrium in ihre Alkoholate zu verwandeln und diese, nach Entfernung von unverändertem Terpen, durch Wasserdampfdestillation zu zersetzen. Nachdem ein in dieser Richtung hin vorgenommener Versuch mit einer kleinen Menge des Oeles erfolgreich verlief, behandelte ich eine größere Menge desselben in folgender Weise:

100 g des Rohöles wurden, um die in dem Oele vorhandene Estermenge in Alkohol und Säure zu spalten und etwa anwesende phenolartige Körper zu entfernen, längere Zeit auf dem Wasserbade mit alkoholischem Kali behandelt. Das so verseifte Oel wurde nach dem Verdünnen mit Wasser ausgeäthert und die ätherische Lösung von der wässerigen im Scheidetrichter getrennt. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure schied sich aus der wässerigen alkalischen Lösung ein gelbrot gefärbtes Oel ab. Dasselbe wurde abgehebert und zur Entfernung von Säuren wiederholt mit Sodalösung gewaschen. Es hinterblieb ein rötlich gefärbtes Oel von phenolartigem, etwas an Thymian erinnernden Geruch, welches bei —15° nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. In Alkohol gelöst wurde das Phenol auf Zusatz von Eisenchlorid graugrün gefärbt. Da das betreffende Phenol nur in sehr geringer Menge erhalten wurde, mußte auf eine nähere Untersuchung desselben verzichtet werden, da diese ein größeres, aber nicht vorhandenes Quantum des Rohöles erfordern würde. Auf Zusatz von Schwefelsäure schied sich aus der Sodalösung eine gelblich gefärbte Säure ab. Diese wurde mit verdünnter Sodalösung sorgfältig neutralisiert und aus dieser Lösung mittelst Silbernitrat ein weißes Silbersalz gefällt. Die Analyse ergab einen Silbergehalt von 37,2%. Caprinsäure (?) $C_{10}H_{20}O_2$ würde 38,7% erfordern. Da zur Analyse nur 0,0382 g des Silbersalzes zur Verfügung standen, erklärt sich wohl der etwas zu niedrig gefundene Prozentgehalt.

Die von der flüssigen Säure entfernte, mit Schwefelsäure angesäuerte, wässerige Lösung wurde zur Ermittelung der flüchtigen Säuren der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das sauer reagierende Destillat wurde mit Natriumkarbonat neutralisiert und zur Trockne

eingedampft. Die rückständigen Salze mit wenig Wasser aufgenommen und mit verdünnter Salpetersäure vorsichtig neutralisiert. Ein Teil der Lösung wurde zum Nachweis der Essigsäure mit Eisenchlorid versetzt. Es trat dunkelrote Färbung und beim Kochen Abscheidung von braunrotem, basischem Eisenacetat ein. Beim Glühen einer kleinen Menge des getrockneten Salzes mit As_2O_3 trat der widerliche Geruch von Kakodyloxyd auf. In einem anderen Teil der Lösung wurde Ameisensäure durch Zusatz von Quecksilberchlorid und darauf folgender Abscheidung von weißem Quecksilberchlorür nachgewiesen.

Die ätherische Lösung des verseiften Oeles wurde zur Reinigung wiederholt mit Wasser gewaschen und über entwässertem Glaubersalz getrocknet. Das nach dem Verdunsten des Aethers gewonnene gelbe Oel wurde in einem Fraktionierkolben mit metallischem Natrium behandelt. Der sich bei der Reaktion bildende Wasserstoff wurde, um eine etwaige Reduktion möglichst zu vermeiden, durch Absaugen entfernt. Beim Nachlassen der Reaktion erwärmt man das Gemisch noch einige Zeit im Oelbade auf 70° und entfernt durch Vakuumdestillation die flüchtigen Bestandteile von den gebildeten Alkoholaten. Die in dem Kolben zurückbleibende, dunkelbraun gefärbte Masse wurde durch Ausspülen mit Aether aus demselben entfernt und nach dem Verjagen des Aethers der Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Kühlrohr, sowie in der Vorlage, schied sich neben einem flüssigen Körper eine weiche, schneeartige, stark nach Kampfer riechende Masse ab. Ein Teil des Oeles war mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und blieb beim Erkalten in Gestalt einer klebrigen, braunen, harzigen Masse im Kolben zurück. Die übergetriebenen Bestandteile wurden ausgeäthert und die ätherische Lösung über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers erstarrte das zurückbleibende Oel zum größten Teil zu einer schwammigen Krystallmasse. Durch Behandlung mit Kältemischung und durch darauf folgendes Absaugen wurden die flüssigen Bestandteile von den festen getrennt. Der feste Bestandteil wurde durch Abpressen mittelst Filtrierpapier von noch anhaftendem Oel gereinigt und nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Ligroin in Gestalt hexagonaler Tafeln erhalten. Sie besaßen einen kampferartigen Geruch und schmolzen bei 203°. Der Siedepunkt lag bei 212°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2914 g Substanz gaben 0,8298 g CO_2 und 0,3100 g H_2O.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_{18}O$:		Gefunden:
C_{10}	= 120 = 77,92 %	77,66 %
H_{18}	= 18 = 11,68 „	11,81 „
O	= 16 = 10,39 „	—
	154 = 99,99 %	

Es lag also somit ein fester Alkohol von der Formel $C_{10}H_{18}O$ vor. Um nun zu ermitteln, ob der vorliegende Körper identisch mit Borneol ist, haben wir zur weiteren Charakterisierung desselben, das Urethan und die Bromalverbindung hergestellt.

Zur Darstellung des Phenylurethans wurden molekulare Mengen des Karbinols und Phenylisocyanat in Ligroinlösung zusammengebracht. Der sich nach einiger Zeit ausscheidende weiße Krystallbrei wurde, um etwa gebildeten Phenylharnstoff zu entfernen, mit Benzol digeriert, abfiltriert und das Benzol verdampft. Aus Alkohol krystallisiert der Körper in feinen, seidenglänzenden Nadeln, welche bei 139° schmolzen, also mit dem in der Literatur für Bornylphenylurethan angegebenen Schmelzpunkt übereinstimmten. Das Bromaladditionsprodukt erhielten wir, indem wir 1 g des festen Alkohols mit 2 g wasserfreiem Bromal versetzten und das Gemisch ca. 5 Minuten auf Wasserbadtemperatur hielten. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung zur Entfernung von überschüssigem Bromal mehrmals mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen des Aethers der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach einiger Zeit schied sich ein gelb gefärbtes Produkt ab, dieses wurde durch Abpressen mit Filtrierpapier und durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Petroläther in Gestalt farbloser Krystalle vom Schmp. 104—105° erhalten. Mingnin[1]) gibt den Schmelzpunkt des aus Borneol und Bromal gewonnenen Additionsproduktes zu 105—109° an, während Bertram und Walbaum denselben zu 98—99° fanden. Wir haben deswegen zum Vergleich mit einem von der Chemischen Fabrik C. A. F. Kahlbaum, Berlin, bezogenen Borneol und Bromal denselben Körper dargestellt und ebenfalls den von uns oben angegebenen Schmelzpunkt gefunden.

Durch den Schmelzpunkt des Bromalkörpers ist mit Sicherheit bewiesen, daß der vorliegende Alkohol aus Borneol besteht, da die Bromalverbindung des Isoborneols schon bei 72° schmelzen würde.

Aus den flüssigen Bestandteilen des Oeles erhielten wir durch wiederholte, fraktionierte Destillation 2 Fraktionen. Fraktion I war ein wasserhelles, etwas dickflüssiges Oel vom Sdp. 197—201° und besaß einen an Linalool erinnernden Geruch. Fraktion II ging von 248—265° als ein dickes, grünblau gefärbtes Oel über, welches den Geruch der Schafgarbe besaß.

Um Aufschluß über die Zusammensetzung des bei 197—201° siedenden Alkohols zu erlangen, haben wir eine Elementaranalyse ausgeführt.

---

[1]) Compt. rend. 116 (1893) 889.

Analyse:

0,1375 g Substanz gaben 0,3932 g CO_2 und 0,1448 g H_2O.

Berechnet auf die Formel $C_{10}H_{18}O$:		Gefunden:
C_{10} = 120 = 77,92 %		77,98 %
H_{18} = 18 = 11,68 „		11,70 „
O = 16 = 10,39 „		—
154 = 99,99 %		

Die Werte der Analyse zeigen, daß in dem von 197—201° siedenden Oelanteile ein Alkohol von der Formel $C_{10}H_{18}O$ vorliegt. Da der betreffende Alkohol denselben Siedepunkt und einen ähnlichen Geruch wie Linalool zeigte, haben wir zur näheren Charakterisierung versucht, ihn durch Oxydation in Citral überzuführen. Wir konnten jedoch dabei nicht den zitronenartigen Geruch des Citrals wahrnehmen. Da uns nur eine geringe Menge des Alkohols zur Verfügung stand, mußte von einer näheren Charakterisierung desselben abgesehen werden.

Wir haben nun durch eine Elementaranalyse die Zusammensetzung des hochsiedenden, blaugrün gefärbten Oeles ermittelt und gefunden, daß demselben die Formel $C_{10}H_{16}O$ zukommt.

Analyse:

0,2605 g Substanz gaben 0,7568 g CO_2 und 0,2502 g H_2O.

Berechnet auf die Formel $C_{10}H_{16}O$:	Gefunden:
C = 78,96 %	79,23 %
H = 10,53 „	10,67 „

Da E. Gildemeister und Fr. Hoffmann in ihrem Werke „Die ätherischen Oele“ die Vermutung aussprechen, daß die in vielen anderen ätherischen Oelen, wie Kessoöl, Baldrianöl, Römisch Kamillenöl, Wermutöl und anderen, hochsiedenden blauen Fraktionen wahrscheinlich identisch mit der des Kamillenöls wären, haben wir geprüft, ob sich diese Vermutung bei dem hochsiedenden blaugrünen Anteil des Edelschafgarbenöles bestätigt. Kachler[1]) hat das blaue Oel des Kamillenöls für ein Polymeres des Kamphers von der Formel $(C_{10}H_{16}O)_8$ gehalten und durch Behandeln mit Kalium einen bei 250—255° siedenden Kohlenwasserstoff $(C_{10}H_{16})_n$ erhalten, während durch wasserfreie Phosphorsäure unter Wasserabspaltung ein Kohlenwasserstoff $(C_{10}H_{14})_n$ entstand. Diese Angaben stimmen mit einem von Mössmer[2]) durch trockene Destillation von Galbanumharz erhaltenen, ebenfalls blau gefärbten Oele überein.

Wenn das bläuliche Oel von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ des Edelschafgarbenöls identisch mit dem des Kamillenöls wäre, mußte durch die Behandlung mit met. Natrium auch ein hochsiedendes Terpen von der Formel $(C_{10}H_{16})_n$ entstehen und sich in dem von den Alkoholaten abdestillierten flüchtigen Bestandteile wohl vorfinden. Der

[1]) Berl. Ber. 4 (1871) 36.
[2]) Liebigs Annalen 119 (1861) 262.

Versuch bestätigte unsere Annahme. Wir erhielten durch fraktionierte Destillation 2 in großen Intervallen siedende Bestandteile. Dieselben wurden zur Befreiung von noch anhaftenden sauerstoffhaltigen Körpern wiederholt über Natrium destilliert und auf diese Weise schließlich analysenrein erhalten. Fraktion I bestand aus einer wasserhellen, leichtbeweglichen Flüssigkeit von kampherartigem Geruch und hatte den Sdp. 156—162°.

Fraktion II, ein wasserhelles, ziemlich dickflüssiges Oel von unangenehmen Geruch, siedete bei 240—245°. Die Analysen der beiden Fraktionen ergaben folgende Werte:

Analysen:

Fraktion I, 156—162°

0,1511 g Substanz gaben 0,4884 g CO_2 und 0,1605 g H_2O.

Fraktion II, 240—245°

0,1575 g Substanz gaben 0,5083 g CO_2 und 0,1670 g H_2O

Berechnet auf die Formel $C_{10}H_{16}$:	Gefunden: Fraktion I.	II.
$C_{10} = 120 = 88{,}23\,\%$	88,15 %	88,01 %
$H_{16} = 16 = 11{,}76\,\%$	11,80 „	11,77 „
$136 = 99{,}99\,\%$		

Fraktion I bestand aus Kamphen. Der Beweis wurde durch Ueberführung des Terpens in Isoborneol in der schon früher angegebenen Weise erbracht.

Kachler und Mössmer haben bei der Behandlung des Kamillen- und Galbanumöles mit metallischem Kalium ein Terpen $(C_{10}H_{16})_n$ erhalten und zwar lag der Siedepunkt des aus Kamillenöl gewonnenen Terpens bei 255°, des aus Galbanumöls bei 250°, während unser aus Edelschafgarbenöl gewonnenes Terpen bei 245° siedete. Sie haben ferner die Beobachtung gemacht, daß die aus dem Kamillen- und Galbanumöl durch Behandlung mit Kalium gewonnenen Terpene in ätherischer etwas wässeriger Lösung auf Zusatz von Brom eine azurblaue Färbung annehmen. Genau dieselbe Eigenschaft zeigte auch unser bei 245° siedendes Terpen. Ferner haben wir schon früher bei dem einen niedrig siedenden Terpen, welches wir durch Einwirkung von P_2O_5 auf das Rohöl erhalten hatten, die Beobachtung gemacht, daß auf Zusatz von Brom zu einer das Terpen enthaltenen Eisessiglösung Blaufärbung eintrat. Dieselbe Erscheinung zeigten auch die Produkte, welche durch Behandeln mit wasserfreier Phosphorsäure aus den blauen Oelen des Kamillen- und Galbanumöles entstanden waren.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das blaue Oel des Edelschafgarbenöls, trotz der verschiedenen Siedepunkte, mit dem des Kamillenöls und des Galbanumöles, wenn auch gerade nicht identisch, so doch sehr nahe verwandt sein muß.

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Strassburg i. E.

Pentosenreaktionen von Saponinen.

Von L. Rosenthaler.

(Eingegangen den 19. III. 1905.)

Nachdem ich anläßlich einer später zu veröffentlichenden Untersuchung des Gypsophila-Saponins festgestellt hatte, daß sich unter dessen Spaltungsprodukten eine Arabinose befindet, schien es mir von Interesse zu untersuchen, ob nicht auch noch andere Saponine zu den Pentosiden gehören, umsomehr, als die Gegenwart einer Arabinose im Molekül des Cyclamins, eines ebenfalls zu den Saponinen gehörigen Körpers, bereits bewiesen ist[1]).

Die Untersuchung nahm ich so vor, daß ich kleine Mengen Saponin durch Kochen mit verdünnter Salzsäure spaltete, nach dem Erkalten filtrierte[2]) und dann mit dem Filtrat die Phloroglucin- und die Orcinreaktion anstellte. Zur Ausführung der Phloroglucinreaktion wurde die Flüssigkeit nach Zusatz von Phloroglucin und Salzsäure (vom spez. Gew. 1,19) erhitzt und, wenn eine Rotfärbung eintrat, sofort vor den Spalt des Spektralapparates gebracht, um auf das für die Pentosen charakteristische Absorptionsvermögen (Streifen zwischen den Linien D und E) untersucht zu werden[3]). Hatte sich die Flüssigkeit dabei getrübt, so wurde der Niederschlag mit Weingeist in Lösung gebracht.

Für die Orcinreaktion bediente ich mich der Bial'schen Flüssigkeit[4]) (0,1 g Orcin, 50 g rauchende Salzsäure, 3 Tropfen 10%ige Eisenchloridlösung). Einige Kubikzentimeter derselben und des Filtrats wurden zusammen erhitzt und nach dem Erkalten mit gleichviel Amylenhydrat und soviel Wasser versetzt, daß sich die Flüssigkeit stark trübte. Das Amylenhydrat scheidet sich dann ab und ist grün oder bläulich gefärbt, wenn eine Pentose vorhanden war. Amylenhydrat verwendete ich anstatt des sonst bei Anstellung der Pentosenreaktionen benutzten Amylalkohols, weil dieser fast stets Furfurol enthält. Da aber die beiden geschilderten Pentosenreaktionen durch das beim Kochen mit Säure aus den Pentosen entstehende Furfurol verursacht werden, so

[1]) Fr. Plzák, Ber. der deutsch. chem. Ges. 36 (1903), S. 1761.

[2]) Das Filtrierpapier gab an kalte Salzsäure keinen die Pentosenreaktionen gebenden Körper ab.

[3]) B. Tollens, Ber. der deutsch. chem. Ges. 29, S. 1204.

[4]) M. Bial, Deutsch. med. Wochenschr. 1902, S. 253.

gibt ein solcher Amylalkohol Veranlassung zu Täuschungen. Beide Pentosenreaktionen treten damit schon in der Kälte ein. Die von mir untersuchten Proben von Amylenhydrat waren dagegen völlig frei von Furfurol.

Die Phloroglucin- und die Orcinreaktion fielen bei folgenden Saponinen positiv aus:

Saponin	der	Wurzeln	von	*Gypsophila spec.*
„	„	Samen	„	*Camellia theifera Griff.*
„	„	Wurzeln	„	*Polygala Senega L.* (Senegin).
Saponinsäure	„	Rinden	„	*Quillaia Saponaria Mol.* (Quillajasäure).
Sapotoxin[1])	„	„	„	„ „
Saponin	„	Früchte	„	*Acacia concinna D.C.*
„	„	Samen	„	*Entada scandens Benth.*
„	„	„	„	*Dialopsis africana Radlk.*
„	„	Blätter	„	*Digitalis purpurea L.* (Digitonin).
Saponinsäure	„	Rinden	„	*Guajacum off. L.*
Saponin	„	„	„	„ „

Beide Reaktionen treten nicht ein beim Saponin der Früchte von *Verbascum sinuatum L.* und den drei Sarsaparill-Saponinen.

Da die völlig zuckerfreien Sapogenine die Pentosenreaktionen nicht beeinflussen werden (festgestellt habe ich dies für die Sapogenine des Gypsophila- und Entada-Saponins), so kann man die Prüfung der Saponine auf Pentosen in der Weise abkürzen, daß man nach dem Eintritt der Spaltung, ohne erst das Sapogenin abzufiltrieren, die Flüssigkeit mit Phloroglucin oder Orcin und Salzsäure (resp. dem Bial'schen Reagens) erhitzt. Im ersten Fall bringt man nach dem Erkalten das ausgeschiedene Sapogenin durch Weingeist in Lösung, bei Verwendung von Orcin schüttelt man, wie geschildert, mit Amylenhydrat aus. Dieses abgekürzte Verfahren hat besonders den Vorzug, daß man die von einem etwaigen Pentosangehalt des Filtrierpapiers drohende Fehlerquelle vermeidet.

Durch diese Untersuchung erachte ich es für bewiesen, daß (einschließlich des Cyclamins) 12 Saponine zu den Pentosiden zu zählen sind. Es ist aber zu erwarten, daß dasselbe auch noch für andere Saponine zutreffen wird. Um welche Pentosen es sich dabei handelt, ist für die überwiegende Mehrzahl der Saponine noch festzustellen.

[1]) Die Präparate von Quillaja-Sapotoxin und Guajak-Saponinsäure verdanke ich dem freundl. Entgegenkommen des Herrn Prof. Dr. Kobert in Rostock.

Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

70. Ueber das Euphorbium.

Von A. Tschirch und Paul.

(Eingegangen den 2. IV. 1905.)

Ueber die früheren Arbeiten über das Euphorbium sei an dieser Stelle kurz folgendes erwähnt.

Die erste Analyse des Harzes finden wir im Jahre 1751 von Neumann[1]) angegeben, der die Droge mit Wasser und Weingeist ausgezogen hat und die allgemeinen Eigenschaften und die Mengenverhältnisse der erhaltenen Extrakte angibt. Laudet[2]) erhält 1800 64% Harz und 23,4% Gummi. Braconnot[3]) weist 1808 die Aepfelsäure nach, und gibt die Harzmenge mit 37% an. Außerdem behauptet er die Anwesenheit von Wachs, welches wohl mit dem heute als Euphorbon bezeichneten Körper identisch gewesen sein wird. Pelletier[4]) untersucht das Euphorbium im Jahre 1812, und will darin auch ätherisches Oel nachweisen. Auch Bonastre[5]) beschäftigt sich anläßlich seiner Theorien über die Sous-résines[6]) auch mit dem Euphorbium, und stellt auch aus diesem Harze ein Sous-résine dar. In den Jahren 1834 und 1841 beschäftigt sich Rose[7]) mit dem Euphorbium und findet ein krystallinisches Harz, welches nur Euphorbon gewesen sein kann. Dieselbe Beobachtung macht Johnston[8]) im Jahre 1840. Heldt[9]) gibt Erläuterungen

---

[1]) Neumann, Chym. med. (1751), II, 2, S. 403 ff.

[2]) Journal de la Société des Pharmaciens à Paris (1800), 2, No. 6, S. 33, Scherer's Journal 6, S. 696, sowie ein Referat in Trommsdorff's Journal 1800, S. 397.

[3]) Annales de chimie Tome 68, S. 18 ff. Uebersetzt von H. Lucas aus Arnstadt in Trommsdorff's Journal 1809, S. 175 ff.

[4]) Bulletin de Pharmacie 1812, 4, S. 502/3.

[5]) Journal de Pharmacie 1823—1826.

[6]) Vergl. auch Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 24 und 31.

[7]) Poggendorff's Annalen der Chemie und Physik 1834, Bd. 33, S. 5, sowie Bd. 53 (1841), S. 369, „Bemerkungen über einige Harze".

[8]) Philosophical Transactions of the royal society of London 1840, 1. Teil, S. 364. „On the constitution of resins by James F. W. Johnston, Professor of chemistry and Mineralogy in the University of Durham".

[9]) Annalen der Chemie und Pharmazie 63, S. 60.

über die von Rose angegebenen Analysenzahlen. Flückiger[1]) analysiert das Euphorbium ausführlich und gibt dem Euphorbon seinen Namen. Auch stellt er nochmals die Anwesenheit von Aepfelsäure fest. Nach Hlasiwetz[2]) ist das Euphorbium zu den Terpenharzen zu rechnen, er gibt ihm die Formel $C_{20}H_{30}O_8$. (Vergl. darüber auch Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 93.) Auch Henke analysiert das Euphorbium[3]) vollständig, doch ist seinen Arbeiten nach dem heutigen Stande der Harzchemie über den eigentlichen Harzanteil nicht viel zu entnehmen.

Ueber den interessantesten Bestandteil des Euphorbiums, d. h. über das Euphorbon, besitzen wir verschiedene Arbeiten. Die ersten, die Euphorbon in Händen gehabt haben, sind wohl Rose und Johnston. Sie bezeichnen dasselbe als krystallisierbares Euphorbiumharz. Grosschopf findet es in einer 100 Jahre aufbewahrt gewesenen Euphorbiumtinktur als warzige Massen ausgeschieden und Dragendorff und Alberti[4]) untersuchen und analysieren diese Ausscheidungen im Jahre 1864, ohne jedoch dafür eine Formel aufzustellen. Flückiger[5]) gibt 1868 dem Euphorbon den Namen und stellt für dasselbe die Formel $C_{26}H_{22}O_2$ auf. Henke[6]) gibt ihm die Formel $C_{20}H_{36}O$ und stellt den Schmelzpunkt mit 67—68° fest. Hesse[7]) und Orlow[8]) geben die gleichen Schmelzpunkte (113—115°) an und berechnen aus den Analysen die Formel $C_{15}H_{24}O$. Beide finden es auch optisch aktiv. Die Verschiedenheit in den Schmelzpunkten zwischen dem aus Petroläther krystallisierten und dem aus Alkohol (resp. Aceton) krystallisierten Euphorbon erklärt sich durch die Annahme von Krystallpetroläther bei ersterem. Auch Buchheim stellt 1872 das Euphorbon dar[9]), ohne jedoch eine Formel für dasselbe aufzustellen. Hirschsohn[10]) macht einige Angaben über das aus Petroläther erhaltene Euphorbon. Die letzte ausführliche Arbeit über das Euphorbon besitzen wir von Ottow[11]), welcher dieselbe im Anschluß an eine Studie über die Bestandteile der Blätter der Euphorbiacee Phyllanthus

---

[1]) Vierteljahresschrift für praktische Pharmazie 1868, 17, S. 82 und Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie 1868, S. 809.

[2]) Wiesner, „Die technisch verwendeten Gummiarten, Harze und Balsame“ im Kapitel „Zur Chemie der Harze“ von Hlasiwetz, Erlangen, F. Enke 1869.

[3]) Archiv der Pharmazie 1886, S. 729 ff.

[4]) Wiggers'scher Jahresbericht für 1864, S. 103, Pharm. Ztg. für Rußland 1864, Bd. 33, S. 215.

[5]) Vergl. Anm. 10.

[6]) Vergl. Anm. 12.

[7]) Liebig's Annalen 1878, Bd. 192, S. 193.

[8]) Repertorium der Chemiker-Zeitung 1899, S. 174; ferner in Pharmaceutical Journal 1899, Bd. 21, S. 208.

[9]) Archiv der Pathologie 1872, H. 1, S. 1. Cannstatt's Jahresberichte über die Fortschritte der Pharmazie 1873, S. 559. Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie 1872, 801.

[10]) Archiv der Pharmazie 1877, S. 449.

[11]) Archiv der Pharmazie 1903, S. 223 ff. Dissertation Marburg 1902/3.

Niuri L. ausführte. Er findet den Schmelzpunkt des aus Methylalkohol krystallisierten Euphorbons bei 110—116° und gibt dem Euphorbon die Formel $C_{27}H_{44}O$.

Aus den eben angeführten Daten geht hervor, daß über die Zusammensetzung des Euphorbiumharzes trotz der vielen Arbeiten noch keine Sicherheit besteht. Wir haben deshalb nochmals eine vollständige Untersuchung ausgeführt, deren Ergebnisse sich im Folgenden finden. Sie erstreckt sich auf sämtliche Bestandteile des Euphorbiums.

Säurezahl und Verseifungszahl des Euphorbiums.

Da seit einiger Zeit die bei den Fettuntersuchungen gebräuchliche Ermittelung der Säure- und Verseifungszahlen auch auf die Harze übertragen worden ist, indem aus diesen Zahlen häufig Schlüsse auf die An- oder Abwesenheit von Säuren, Estern u. a. gezogen werden, so wandten wir diese Methode auch bei vorliegender Arbeit an.

Zur Ermittlung der Säure- und Verseifungszahlen benutzten wir alkoholische $^n/_2$ KOH und alkoholische $^n/_2$ Schwefelsäure und als Indikator Phenolphtalein. Als Lösungsmittel für das Harz benutzten wir 96%igen Alkohol und titrierten, ohne die Lösung von dem nicht gelösten Teile des Harzes zu filtrieren. Folgende Tabellen geben die erhaltenen Resultate.

Säurezahl.

a) Direkt titriert.

1. Bestimmung.	1 g	Euphorbium	braucht	1,25	ccm	$^n/_2$	KOH	= 35
2. „	1 „	„	„	1,3	„	„	„	= 36,4
3. „	1 „	„	„	1,2	„	„	„	= 33,6

Im Mittel S.-Z. = 35.

b) Zurücktitriert.

1. Bestimmung.	1 g	Euphorbium	braucht	1,35	ccm	$^n/_2$	KOH	= 37,8
2. „	1 „	„	„	1,35	„	„	„	= 37,8
3. „	1 „	„	„	1,45	„	„	„	= 40,6

Im Mittel S.-Z. = 38,7.

Auch hier konnte, wie schon bei so vielen Bestimmungen dieser Art wieder die Beobachtung gemacht werden, daß die Säurezahl bei der indirekten Titration etwas höher ausfällt, als bei der direkten Methode, eine Tatsache, die noch nicht genügend erklärt ist.

Da das im Handel befindliche Euphorbium in den meisten Fällen sehr stark mit Pflanzenteilen (wie Samen, Dornen etc.), Steinen, Erde und anderem verunreinigt ist, so handelte es sich bei unserer Arbeit vorerst darum, für die Untersuchung eine möglichst reine Ware zu erhalten. Nach vielen vergeblichen Anfragen bei verschiedenen bekannten Firmen stellte uns schließlich die Drogenfirma Wilhelm Kathe in Halle a. S. ein Euphorbium zur Verfügung, welches durch Aussuchen mit der Hand (im Zuchthause) von allen Verunreinigungen

so weit als irgend möglich befreit war. Für alle in dieser Arbeit angegebenen Versuche gelangte diese Ware zur Anwendung.

Die Ware entsprach dem äußeren Aussehen nach den in den Handbüchern gemachten Angaben, welche wir als bekannt voraussetzen und daher nicht noch einmal anführen wollen.

Da sich in der Literatur nur wenige Angaben über die üblichen Konstanten, wie Säurezahl, Verseifungszahl, Löslichkeitsverhältnisse u. a. finden, so haben wir dieselben nochmals festgestellt und lassen diese Angaben, aus denen sich ja schon häufig Schlüsse auf die Zusammensetzung der Harze ziehen lassen, hier folgen.

Lösungsversuche.

Um bei den Lösungsversuchen möglichst unter den gleichen Bedingungen zu arbeiten, pulverten wir eine größere Menge des Harzes welche aus verschiedenen Stellen des Vorrats entnommen war. Dann nahmen wir für jeden Versuch 0,5 Gramm des Harzes und extrahierten dasselbe mit je 50 ccm des betreffenden Lösungsmittels je 24 Stunden so lange, bis durch erneutes Extrahieren mit immer je 50 ccm nichts mehr an das Lösungsmittel ging. Die in folgender Tabelle angegebenen Zahlen stellen den Mittelwert aus mehreren Versuchen dar.

Löslichkeitstabelle des Euphorbiums.

Lösungsmittel	In Lösung gehen in Prozenten ausgedrückt	Lösungsmittel	In Lösung gehen in Prozenten ausgedrückt
Alkohol 50 Vol.-pCt.	34%	Essigäther	62%
„ 60 „	44 „	Toluol	62 „
„ 75 „	50 „	Amylalkohol	74 „
„ 90 „	62 „	Schwefelkohlenstoff	88 „
„ 96 „	74—75 „	Petroläther	36 „
Aether	56 „	Eisessig	96 „
Aceton	80 „	Wasser	32,5 „
Chloroform	60 „		

Verseifungszahl.

Die Verseifungszahl bestimmten wir auf kaltem und auf heißem Wege. Die kalte Verseifung führten wir aus, indem wir die abgewogene Substanz mit 25 ccm Alkohol und 10 ccm $^n/_2$ KOH unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur 24 resp. 48 Stunden stehen ließen und dann mit $^n/_2$ Schwefelsäure zurücktitrierten. Da der Alkohol stets eine gewisse Menge KOH bindet, stellten wir durch einen Vorversuch diese Menge fest und zogen diese Menge stets von der zur Verseifung gebrauchten Menge KOH ab.

A. Verseifung auf kaltem Wege.

a) 24 Stunden.

1. Bestimmung. 1 g Euphorbium braucht 3,1 ccm $^n/_2$ KOH = 86,8
2. „ 1 „ „ „ 2,85 „ „ „ = 79,8
3. „ 1 „ „ „ 3,00 „ „ „ = 84,0

Im Mittel V.-Z. = 83,5.

b) 48 Stunden.

1. Bestimmung. 1 g Euphorbium braucht 3,1 ccm $^n/_2$ KOH = 86,8
2. „ 1 „ „ „ 3,05 „ „ „ = 85,4
3. „ 1 „ „ „ 3,1 „ „ „ = 86,8

Im Mittel V.-Z. = 86,3.

B. Verseifungszahl auf heißem Wege.

Die heiße Verseifung führten wir wie oben aus, nur daß das Gemisch am Rückflußkühler eine bestimmte Zeit zum Sieden erhitzt wurde.

a) 15 Minuten.

1. Bestimmung. 1 g Euphorbium braucht 3,4 ccm $^n/_2$ KOH = 95,2
2. „ 1 „ „ „ 3,6 „ „ „ = 100,8
3. „ 1 „ „ „ 3,5 „ „ „ = 98

Im Mittel V.-Z. = 98.

b) 30 Minuten.

1. Bestimmung. 1 g Euphorbium braucht 3,9 ccm $^n/_2$ KOH = 109,2
2. „ 1 „ „ „ 3,85 „ „ „ = 107,8
3. „ 1 „ „ „ 3,9 „ „ „ = 109,2

Im Mittel V.-Z. = 108,7.

c) 45 Minuten.

1. Bestimmung. 1 g Euphorbium braucht 3,95 ccm $^n/_2$ KOH = 110,6
2. „ 1 „ „ „ 3,75 „ „ „ = 105
3. „ 1 „ „ „ 3,85 „ „ „ = 107,8

Im Mittel V.-Z. = 107,8.

d) Eine Stunde.

1. Bestimmung. 1 g Euphorbium braucht 3,85 ccm $^n/_2$ KOH = 107,8
2. „ 1 „ „ „ 3,85 „ „ „ = 107,8
3. „ 1 „ „ „ 3,95 „ „ „ = 110,6

Im Mittel V.-Z. = 108,7.

Vergleicht man diese Zahlen unter sich, wie auch mit den Säurezahlen, so sieht man, daß die Säurezahlen wenig übereinstimmen; ebenso die auf kaltem Wege erhaltenen Verseifungszahlen. Erst die durch längeres Erhitzen mit Kalihydrat erhaltenen Werte zeigen unter einander verhältnismäßige Konstanz.

Bestimmung der Methylzahl des Euphorbiums.

Nach Gregor[1]) gibt das Euphorbiumharz einmal eine Methylzahl, ein andermal nicht. Bamberger[1]) konnte das Vorhandensein von Methyl in dem von ihm untersuchten Euphorbium nicht nachweisen.

Um dies auch für die von uns untersuchte Euphorbiumsorte festzustellen, erhitzten wir nach der Zeiselschen Methode 1 g Euphorbium mit starker Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) längere Zeit im Glyzerinbade. Die vorgelegte alkoholische Silbernitratlösung trübte sich bald infolge Abscheidung der Doppelverbindung Jodsilber-Silbernitrat. Nach Zersetzung derselben mit Wasser brachten wir das erhaltene Jodsilber auf dem gewöhnlichen Wege zur Wägung. Die erhaltene Menge Jodsilber betrug 0,0264 g = 0,001684 g CH_3.

Also M. Z. = 1,68.

Säure- und Verseifungszahlen des Reinharzes.

Die oben angeführten Versuche führten wir mit dem rohen, wenn auch von den gröbsten Verunreinigungen befreiten Harze aus. Um nun diese Zahlen mit denen des Reinharzes zu vergleichen, stellten wir uns einerseits durch Extraktion mit Alkohol, andererseits durch Extraktion mit Aether ein Reinharz dar. Für diese wurden wie oben die Säure- und Verseifungszahlen festgestellt.

1. Durch Aetherextraktion erhaltenes Reinharz.

	S.-Z. dir.:	S.-Z. indir.:	V.-Z.:
	38,08	40,6	99,12
	39,2	40,3	102,2
	40,3	40,36	99,12
Mittel:	39,19	40,42	100,15

2. Durch Alkoholextraktion erhaltenes Reinharz.

	S.-Z. dir.:	S.-Z. indir.:
	18,48	21,00
	18,08	19,5
	19,5	19,8
Mittel:	18,68	20,1

Die Verseifungszahl ließ sich in diesem Falle nicht feststellen, da die Alkoholauszüge durch das Erhitzen mit Alkali so stark braun gefärbt wurden, daß der Endpunkt der Titration nicht genau festzustellen war und die Zahlen daher große Abweichungen von einander zeigten.

---

[1]) Gregor u. Bamberger, Oesterr. Chem.-Ztg. 1898, Heft 8 u. 9.

Zum Vergleiche führe ich hier die von anderen Autoren ermittelten Konstanten an. So fanden Beckurts und Brüche[1])

		1.	2.	3.
vom Extrakt	S.-Z. dir.:	18	25	21
	E.-Z.:	63	68	21
	V.-Z. h.:	81	93	70
Asche:		2,0	1,8	1,3 %.

Die Zahlen wurden vom Extrakt festgestellt; Verfasser bemerken, daß die geringe Menge dieser untersuchten Handelssorten zu Schlüssen nicht berechtigen.

Kremel[2]) fand:

S.-Z. dir.:	13,4
E.-Z.:	64,6
V.-Z.:	78,0

Karl Dieterich[3]) fand bei Verwendung des Rohproduktes:

	S.-Z. dir.:	H.-Z.:	G.-V.-Z.:	G.-Z.:
1. Euphorbium electum	13,4	71,4	85,4	14,0
		71,4	88,20	16,80
2. „ pulvis	25,00	77,00	86,80	9,80
		72,80	85,40	12,60
3. „ „	21,00	72,10	82,60	10,50
		72,80	85,40	12,60
4. „ „	19,60	77,00	89,60	12,60
		78,40	91,00	12,60

Die Methylzahlbestimmung führten Gregor und Bamberger[4]) aus.

		I.	II.
Gregor	M.-Z. =	0,0	2,8
Bamberger	M.-Z. =	0,0	0,0

Bestimmung des Aschegehaltes des Euphorbiums und qualitative Untersuchung des anorganischen Rückstandes.

Es wurden zwei Aschebestimmungen des gut getrockneten Euphorbiums ausgeführt und dabei folgende Werte erhalten:

1. 1,0856 g Euphorbium gaben 0,043 g Asche = 3,96 %
2. 1,4168 „ „ „ 0,0592 „ „ = 4,17 „

Im Mittel also 4,065 %.

Zu dieser Zahl ist zu bemerken, daß sich die Angabe des Aschengehaltes auf Calciumoxyd bezieht. Glüht man die Asche nur schwach (d. h. nicht über dem Gebläse, sondern nur bei gewöhnlicher Bunsen-

[1]) Arch. d. Pharm. 230, S. 91.
[2]) Nach Karl Dieterich, Analyse der Harze.
[3]) Karl Dieterich, Analyse der Harze.
[4]) Gregor u. Bamberger, Oesterr. Chem.-Ztg. 1898, Heft 8 u. 9.

flamme), sodaß das Calcium als Calciumkarbonat verbleibt, so erhält man im Durchschnitt aus mehreren Bestimmungen 8 % Asche.

Die Asche besteht zum weitaus größten Teile aus Calcium; daneben finden sich kleine Mengen Magnesium und Natrium, ferner Phosphorsäure und Spuren von Eisen und Chlor.

Untersuchung des Euphorbiums auf Stickstoff.

Schmilzt man Euphorbiumharz mit metallischem Natrium zusammen, so gibt sich die Anwesenheit von Stickstoff zu erkennen (Berlinerblau-Reaktion). Es tritt diese Reaktion jedoch nur dann ein, wenn man größere Mengen des Harzes (etwa 2 g) mit der gleichen Menge Natrium verschmilzt. Es sind im Euphorbium also nur sehr geringe Mengen Stickstoff vorhanden. Das Harz (Reinharz) sowie die einzelnen isolierten Körper selbst enthalten keinen Stickstoff, wie durch die verschiedenen Einzeluntersuchungen festgestellt wurde. Es scheint daher der Euphorbiummilchsaft kleine Mengen Eiweiß zu enthalten, welches dem Plasma der Milchröhren entstammt.

Versuche zur Auffindung einer Identitätsreaktion des Euphorbiums.

Eine möglichst einfache, charakteristische Identitätsreaktion für das Euphorbium ist folgende:

Unterschichtet man einen filtrierten Petrolätherauszug des Euphorbiums mit einer Schwefelsäure, die auf 20 ccm einen Tropfen konzentrierte Salpetersäure gelöst enthält, so erhält man an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten eine blutrote Zone von großer Beständigkeit. Nach dem Umschütteln der Flüssigkeit färbt sich die gesamte Schwefelsäure schön rot und diese Farbe geht erst nach langer Zeit (1—2 Tagen) nach und nach in braun über. Am besten eignet sich für diese Reaktion ein Auszug von 0,1 g Euphorbium auf 10 ccm Petroläther, jedoch wurde auch bei einer Verdünnung auf das Zehnfache (also 0,01 auf 10 ccm) noch eine deutliche Reaktion erhalten.

Gang der Untersuchung.

Zur Untersuchung des Euphorbiums bedienten wir uns anfangs derselben Methode, die Tschirch und seine Schüler schon bei vielen Harzuntersuchungen mit Erfolg angewendet haben. Es besteht diese Methode in der Hauptsache darin, die ätherische Lösung der Harze nacheinander mit schwachen Lösungen von Ammoniumkarbonat, Natriumkarbonat und Kalihydrat auszuschütteln, und zwar jedesmal so lange, bis die Alkalilösungen nichts mehr aus den ätherischen Harzlösungen aufnehmen.

Da von dem vorliegenden Harze nur ein gewisser Prozentsatz in Aether löslich ist, so kam die Methode der Ausschüttelung natürlich vorerst nur für diesen ätherlöslichen Teil in Betracht.

Wir extrahierten 500 g reinen Euphorbiums mit Aether bis zur völligen Erschöpfung. Um diesen Punkt zu erreichen, waren einerseits große Mengen Aether nötig, und andererseits brauchte es vieler Wochen, um die Droge völlig zu erschöpfen. Dann fand sich ein weitere Schwierigkeit darin, daß die erhaltenen Aetherlösungen anfangs absolut nicht klar erhalten werden konnten, sondern nach einiger Zeit stets absetzten und opalisierten. Um klare Lösungen zu erhalten, destillierten wir von den nach einander erhaltenen Lösungen den Aether bei sehr gelinder Wärme fast vollständig ab. Den Rückstand lösten wir dann wieder in Aether und erhielten dann schließlich nach langem Absetzenlassen und Filtrieren klare Lösungen, die sich zur Ausschüttelung verwenden ließen. Diese Methode erschwerte natürlich ein quantitatives Arbeiten sehr, da besonders beim Abdestillieren des Aethers die Lösung oft stark schäumte und so Verluste entstanden; andererseits war die Manipulation so zeitraubend, daß es späterhin aus Zeitmangel nicht möglich war, größere Mengen der durch Ammoniumkarbonatlösung isolierten Harzsäure darzustellen.

Das durch Aether vollständig erschöpfte Euphorbium wurde dann weiterhin durch Alkohol und danach mit Wasser vollständig extrahiert. Ueber letztere Versuche verweisen wir auf später.

Mit Ammoniumkarbonat ausgeschüttelte Harzsäure.

Die filtrierte ätherische Euphorbiumlösung wurde unter Vermeidung direkter Belichtung mit 1%iger Ammoniumkarbonatlösung (die vorher mit Aether gesättigt war) fraktioniert ausgeschüttelt. Zur vollkommenen Befreiung der Harzlösung von mit Ammoniumkarbonatlösung ausschüttelbarer Harzsäure mußten wir ungefähr 15—20mal mit je einem Liter Flüssigkeit ausschütteln. Jede Ausschüttelung wurde für sich verarbeitet. Die durch Erwärmen auf dem Wasserbade von Aether befreite Ausschüttelungsflüssigkeit wurde nach dem Erkalten in dünnem Strahle unter beständigem Umrühren in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen. Die Harzsäure schied sich alsbald in braungelben Flocken ab. Dieselben wurden möglichst sofort abfiltriert, um eine Zersetzung durch freie Mineralsäure zu verhindern, dann mit destilliertem Wasser gut ausgewaschen, und zwar so lange, bis das Waschwasser blaues Lackmuspapier nicht mehr rötete und mit Silbernitrat nicht mehr reagierte. Dann wurde die Säure auf Tontellern bei sehr gelinder Wärme getrocknet. Schon bei den ersten Ausschüttelungen war die Ausbeute sehr gering, von der 15. Aus-

schüttelung an wurden nur noch Spuren erhalten, bis dann schließlich von Ammoniumkarbonatlösung überhaupt nichts mehr aufgenommen wurde.

Aus 500 g Harz erhielten wir 3,5 g Rohsäure, was also einem Gehalte von ungefähr 0,7% Säure entspricht.

Es muß hier eine Beobachtung eingeschaltet werden, die bei der Untersuchung des Euphorbiums gemacht wurde. In der ersten Zeit arbeiteten wir nicht mit dem oben angegebenen reinen ausgesuchten Euphorbium, sondern mit einem von der Firma Haaf & Cie. in Bern gelieferten Euphorbium. Dasselbe war sehr stark mit Pflanzenteilen aller Art verunreinigt, wie die meisten im Handel befindlichen Euphorbiumsorten. Obgleich dasselbe soweit als möglich von den gröbsten Verunreinigungen befreit wurde, blieben doch viele Pflanzenteile zurück und wurden wohl teilweise durch den Aether mit extrahiert. Dieses Harz gab bei der Ausschüttelung mit Ammoniumkarbonat bedeutend größere Mengen von Harzsäure, auch erhielten wir beim Ausschütteln mit Natriumkarbonatlösung eine verhältnismäßig bedeutende Menge Säure. Als später das von Kathe gelieferte reine Euphorbium verwendet wurde, erhielten wir nur sehr geringe Mengen von an Ammoniumkarbonatlösung gehenden Harzsäuren, wie oben angegeben. Mit Natriumkarbonat konnten wir überhaupt keine Säure erhalten Es ist dies ein Beweis dafür, daß in den dem Euphorbium beigemengten Verunreinigungen (Pflanzenteilen) gleichfalls Körper vorhanden sind, die an Ammoniumkarbonat gehen, sowie auch solche, die sich mit Natriumkarbonat ausschütteln lassen. Hierauf ist vielleicht auch die Tatsache zurückzuführen, daß frühere Forscher im Euphorbium bedeutend größere Mengen an Harzsäuren (resp. Harzen mit saurem Charakter) fanden, als dies unserer Untersuchung entspricht.

Die durch Ammoniumkarbonat ausgeschüttelte Harzsäure nannten wir Euphorbinsäure.

Euphorbinsäure.

Die durch Ausschüttelung erhaltene Rohsäure war ziemlich unrein. Die ersten Fällungen waren braun, die späteren bräunlichgelb; auch die letzten Fällungen waren niemals weiß zu erhalten. Wir versuchten anfangs eine Reinigung, indem wir die Säure in Alkohol lösten und diese Lösung dann in angesäuertes Wasser gossen. Die Reinigung auf diesem Wege mißlang; es wurde die Säure immer wieder in braunem Zustande erhalten.

Schließlich gelang die Reinigung durch fraktioniertes Ausschütteln der in Aether gelösten Säure mit stark verdünnter Ammoniumkarbonatlösung. Wir erhielten auf diese Weise schließlich die Säure fast weiß mit einem geringen Stich ins gelbliche. Jedoch ist der Verlust bei

dieser Reinigung naturgemäß ein so bedeutender, daß wir schließlich aus 2 kg Harz nur 2,5 g Reinsäure erhielten.

Diese Reinsäure stellt ein weißliches Pulver dar, das sich ziemlich leicht in Weingeist, Aether, Chloroform, Benzol und Aceton löst. In Wasser ist sie unlöslich. Die Säure schmilzt bei 107—108°.

Um zu versuchen, die Säure zur Krystallisation zu bringen, lösten wir Proben der Säure in Aethylalkohol, Methylalkohol, Gemischen von Aethyl- und Methylalkohol, Aether, Aetheralkohol, Aceton und anderen Krystallisationsmitteln. Alle diese Versuche jedoch, die Säure krystallisiert zu erhalten, hatten ein negatives Ergebnis. Da daher die Vermutung vorlag, daß die vorliegende Säure ein Gemisch mehrerer Säuren darstellte, versuchten wir, die Rohsäure zu zerlegen.

Wir versetzten die alkoholische Lösung der Säure mit einer alkoholischen Lösung von Bleiacetat. Es entstand jedoch kein Niederschlag mit Bleiacetat; es konnte also kein unlösliches Bleisalz erhalten werden. Eine Trennung über das Bleisalz mußte also auch aufgegeben werden.

Auch die Trennung mit konzentrierter Kalihydratlösung mißlang. Versetzten wir die Lösung der Säure mit starkem Kali, so wurde die gesamte Säure ausgefällt. Also war auch hierdurch keine Zerlegung zu erzielen.

Es blieb uns also nichts anderes übrig, umsomehr, da nur noch eine sehr geringe Menge Säure zur Verfügung stand, als die weiteren Versuche mit der durch fraktionierte Ausschüttelung gereinigten Säure anzustellen.

Die Verbrennung der im Trockenschrank bei 70° und im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Säure ergaben folgende Zahlen:

1. 0,1235 g Substanz gaben 0,3146 CO_2 und 0,0806 H_2O.
2. 0,1108 „ „ „ 0,2818 „ „ 0,0718 „.

Demnach gefunden in Prozenten:			Berechnet für die Formel $C_{24}H_{30}O_6$:
1.	2.	im Mittel	
C = 69,47	69,36	69,415	69,67
H = 7,316	7,26	7,288	7,314.

Säurezahl.

a) direkt titriert.

1. Bestimmung. 0,1265 g Substanz braucht 3,05 ccm $^n/_{10}$ KOH = 126,3
2. „ 0,0575 „ „ „ 1,35 „ „ „ = 131
3. „ 0,0522 „ „ „ 1,30 „ „ „ = 134

Im Mittel also S.-Z. = 130,4.

b) indirekt titriert.

Aus Mangel an genügender Menge an Säure konnten wir nur eine einzige Bestimmung dieser Art ausführen und erhielten dabei den Wert:

0,0471 g Substanz braucht 1,15 ccm $^n/_{10}$ KOH = 135,2

S.-Z. = 135,2.

Verseifungszahl.

Auch hier war, aus demselben Grunde wie oben, nur eine einzige Bestimmung möglich.

0,1 g Säure mit 20 ccm $^n/_{10}$ KOH eine Viertelstunde am Rückflußkühler erhitzt, verbrauchten 3,65 ccm $^n/_{10}$ Schwefelsäure zur Titration. Diese entsprechen 0,02044 g KOH. Es ist also

V.-Z. = 204,4.

Da wir von einer Molekulargewichtsbestimmung der Säure, infolge der Unmöglichkeit eine krystallisierte Modifikation zu erhalten, Abstand nehmen mußten, so konnten wir eine Formel für die Säure nur auf Grund der Analyse und der gefundenen Werte für die Säurezahl aufstellen. Diesen gefundenen Werten entspricht am besten die Formel:

$$C_{24}H_{30}O_6.$$

Kalisalz. Die Formel $C_{24}H_{30}O_6$ verlangt für das Monokaliumsalz $C_{24}H_{29}KO_6 = 9{,}709\%$ K. Der direkten Säurezahl von 130,4 entsprechen 9,111% K. Der indirekten Säurezahl von 135 entsprechen 9,411% K. Der Formel $C_{24}H_{30}O_6$ entspricht die Säurezahl 117. Die betreffenden Werte stimmen also ziemlich gut überein.

Cholesterinreaktionen der Euphorbinsäure.

1. Liebermann'sche Reaktion: 0,003 g Substanz werden in 10 Tropfen Essigsäureanhydrid gelöst und unter guter Kühlung 1—2 Tropfen Schwefelsäure zugesetzt. Man stellt die hierbei nach einander eintretenden Farben fest.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Man löst 0,003 g Substanz in 3 ccm Chloroform und schüttelt die Lösung mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Nach völliger Trennung der Schichten bestimmt man die eingetretenen Färbungen. Einige Tropfen der Chloroformlösung läßt man auf einer Porzellanplatte verdunsten (Tropfenfärbung).

3. Hirschsohn'sche Reaktion: 0,002 g Substanz werden auf einem Uhrglas mit 1—2 Tropfen eines Gemisches von 9 Teilen Trichloressigsäure und einem Teile konzentrierter Salzsäure versetzt; man bestimmt die nacheinander sich zeigenden Farbenübergänge innerhalb 24 Stunden.

4. Tschugaeff'sche Reaktion: Man gibt 0,02 g Substanz in ein Reagenzglas und setzt Essigsäure und Acetylchlorid im Ueberschuß, nebst einigen Körnchen Zinkchlorid hinzu und erwärmt. Man beobachtet die Färbung der Flüssigkeit.

5. Mach'sche Reaktion: 0,003 g Substanz mit 3 ccm konzentrierter Salzsäure und 1 ccm Eisenchloridlösung dampft man in einer Porzellanschale ein, wäscht den Rückstand mit wenig Wasser aus und bestimmt die Farbe des Rückstandes.

Bei der Ausführung dieser Cholesterinreaktionen ergab die Euphorbinsäure (zum Vergleich ist überall das Phytosterin und Isocholesterin herangezogen):

1. Liebermann'sche Cholestolreaktion.

Phytosterin: rot, violett, blau, grün.
Isocholesterin: rot, gelb.
Euphorbinsäure: dunkelrotbraun, orange, nach 24 Stunden braun.

2. Salkowski-Hesse'sche Cholesterinreaktion.

Phytosterin: Chloroform: kirschrot, nach 15 Stunden violett; Schwefelsäure: gelb mit starker Fluorescenz; Tropfenfärbung: blau, grünlichgelb.
Isocholesterin: Chloroform: farblos, dann schwach rosa; Schwefelsäure: gelb, ohne Fluorescenz; Tropfenfärbung: keine.
Euphorbinsäure: Chloroform: gelblich, dann farblos; Schwefelsäure: kirschrot, mit mittelstarker grünlicher Fluorescenz, rote Färbung anhaltend. Tropfenfärbung: keine.

3. Hirschsohn'sche Reaktion.

Phytosterin: violett, blaurot, graugrün.
Euphorbinsäure: grüngelb, nach 24 Stunden braun.

4. Tschugaeff'sche Cholesterinreaktion.

Phytosterin: Färbung rosarot, Fluorescenz grünlich eosinartig.
Euphorbinsäure: Färbung rot bis rotbraun.

5. Mach'sche Reaktion.

Phytosterin: violettrot, blau, violett, gräulich schimmernd.
Euphorbinsäure: braunviolett (mehr ins violette spielend).

Ausschüttelung mit Natriumkarbonat- und Kaliumhydratlösung.

Die von der Euphorbinsäure mittels Ammoniumkarbonat vollständig befreite ätherische Harzlösung wurde zur Entfernung des Alkalis mit destilliertem Wasser mehrmals durchzogen. Dann schüttelten wir entsprechend dem früher angegebenen Verfahren die Lösung mit 1%iger Natriumkarbonatlösung aus. Wir erhielten anfangs minimale, aber nicht wägbare Mengen an Säure; nach der zweiten Ausschüttelung jedoch hörte dies auf und es ging nichts mehr an Natriumkarbonat. Wahrscheinlich waren die zuerst erhaltenen Säuremengen noch die letzten Spuren der Euphorbinsäure. Nunmehr entfernten wir wiederum durch Ausschütteln mit destilliertem Wasser das Natriumkarbonat aus der Aetherlösung und schüttelten dieselbe dann weiterhin mit 1%iger Kaliumhydroxydlösung aus. Auch hierdurch konnten wir keine Harzsäure aus dem Euphorbium isolieren, jedoch machten wir hier eine eigentümliche Beobachtung. Wurde die Alkalilösung sofort nach dem Absetzen von der Harzlösung getrennt, so erhielten wir keine Veränderung der beiden Lösungen. Wurde die Harzlösung jedoch mit der Alkalilösung längere Zeit in Berührung gelassen, etwa über Nacht oder Sonntag, so färbte sich die Kalilösung nach und nach

gelb bis braun und gab auch beim Zersetzen mit Säure eine wenn auch minimale und schmierige Fällung. Da also durch die Behandlung mit Kali eine mehr oder weniger durchgreifende Spaltung des Euphorbiums zu erfolgen schien, so stellten wir die Ausschüttelung mit Kali ein. (Siehe auch Verseifung des Harzkörpers.)

Isolierung eines aldehydartigen Körpers.

Die von Säure vollkommen befreite ätherische Euphorbiumlösung wurde nunmehr mit starker Natriumbisulfitlösung mehrmals ausgeschüttelt. Die erhaltenen Bisulfitlaugen wurden durch überschüssige verdünnte Schwefelsäure zerlegt, die entstandene schweflige Säure durch Durchleiten von Kohlensäuregas aus der Lösung entfernt und die Lauge selbst mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Aethers und dem Entfernen der noch mit in den Aether übergegangenen Natriumverbindungen resultierte ein krystallisierender Körper von angenehmem Geruche. Derselbe hatte Aldehydcharakter. Er reduzierte Fehling'sche Lösung. — Eine Spur des Körpers in alkoholischer Lösung färbte fuchsinschweflige Säure sofort deutlich rot. — Es konnte sich also nur um einen Aldehyd handeln. Leider war die erhaltene Menge des Körpers so gering (aus einem Kilo Harz vielleicht 0,05 g), daß eine nähere Untersuchung des Körpers unterbleiben mußte und späteren Untersuchungen vorbehalten bleibt. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 126°.

Trennung des Euphorbons von den Resenen.

In der von Harzsäuren und Aldehyd vollkommen befreiten Lösung des Euphorbiums konnten sich nunmehr außer dem Euphorbon nur noch Resene befinden. Um diese von dem Euphorbon zu trennen, schlugen wir nach mehreren vergeblichen Versuchen folgenden Weg ein. Der Aether wurde bei sehr gelinder Wärme so weit verjagt, daß die Masse gerade noch dickflüssig blieb. Diese wurde dann in der Kälte mit Petroläther (Siedepunkt unter 70°) solange extrahiert, bis der Petroläther kein Euphorbon mehr aufnahm, was man daran erkennen konnte, daß die Petrolätherlösung nicht mehr Krystallbildung zeigte. Der Petroläther nimmt in der Hauptsache nur das Euphorbon auf, während von den resenartigen Körpern nur geringe Mengen mit in Lösung gehen. Ueber die weitere Reinigung des Euphorbons sei auf den besonderen Abschnitt über das Euphorbon verwiesen. Das von Euphorbon befreite Resengemisch unterwarfen wir nunmehr, nachdem noch die letzten Spuren Aether daraus durch Erwärmen entfernt waren, der Destillation mit Wasserdampf bei gleichzeitiger Einwirkung

von Kalihydrat. Wir führten dies aus, indem wir das Resengemisch in einen Dreiliterkolben gaben, mit 1%iger Kalilauge übergossen und nunmehr unter gleichzeitigem Einleiten von Wasserdampf erhitzten. Diese Operation wurde immer einen Tag lang durchgeführt; am nächsten Morgen wurde die Lauge von dem sich absetzenden Harze abgegossen und letzteres von neuem der Einwirkung von Kali und Wasserdampf ausgesetzt. Dies wurde solange fortgesetzt, bis das Resen durch die Einwirkung des Kalis nicht mehr angegriffen wurde. Die ganze Operation nahm ungefähr 5—6 Wochen in Anspruch. In Arbeit genommen hatten wir 70 g Harzkörper. Es blieben 1,4 g zurück, das heißt also ca. 2%.

Bei dieser Wasserdampfdestillation wurden also drei Anteile erhalten, das Destillat, die Verseifungslauge und der durch Kali nicht veränderte Anteil, das heißt das Resen. Jede dieser Fraktionen wurde für sich weiter verarbeitet.

Das Euphorboresen.

Den bei der Behandlung des Harzkörpers mit Kali und Wasserdampf nicht in Lösung gehenden Körper behandelten wir 3 Monate lang mit 10%iger Kalilauge in der Kälte, sowie auch einige Zeit in der Hitze. Es trat keine Veränderung mehr ein, was dadurch nachgewiesen wurde, daß die von dem Harzkörper abgegossenen Laugen mit Salzsäure keine Fällungen gaben. Es handelte sich bei dem Körper also um ein Resen. Dasselbe stellte ein gelbbraunes, sprödes und leicht zerreibbares Harz dar. Der Körper war vollkommen geschmacklos.

Da die Vermutung vorlag, daß der Körper nicht rein war, so lösten wir das Resen in Alkohol und fällten die Lösung sodann mit Wasser. Wir erhielten das Resen jedoch auch dadurch nicht weiß, sondern es blieb beständig gelblichweiß.

Der Schmelzpunkt des Resens war unscharf und lag zwischen 74—76°. Der im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Körper wurde der Elementaranalyse unterworfen. Wir erhielten dabei folgende Werte:

1. Bestimmung. 0,132 g Substanz gaben 0,3802 g CO_2 u. 0,1020 g H_2O.
2. „ 0,1037 „ „ „ 0,2965 g „ „ 0,0878 „ „

	Demnach gefunden in Prozenten:			Berechnet für
	1.	2.	im Mittel	$C_{33}H_{48}O_4$:
C =	78,02	77,98	78,00	77,86
H =	9,32	9,49	9,40	9,24.

Der Körper wurde Euphorboresen genannt.

Cholesterinreaktionen.

1. Liebermann'sche Reaktion: Färbung gelb, gelbbraun, oliv- bis grünlichbraun.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform: gelblich mit einem Stich ins rötliche; Schwefelsäure: kirschrot mit grünlicher Fluorescenz, rote Farbe mehrere Tage anhaltend. Tropfenfärbung: schwach rosaviolett.

3. Hirschsohn'sche Reaktion: Substanz mit brauner Farbe löslich, dann rötlich, rotbraun, grünbraun, braun.

4. Tschugaeff'sche Reaktion: Gelblichrot, rotbraun bis kirschrot, nach 24 Stunden rotbraun.

5. Mach'sche Reaktion: Stark violette Färbung des Rückstandes.

Untersuchung des bei der Wasserdampfdestillation erhaltenen Destillates.

Das bei der Behandlung des Harzkörpers mit Wasserdampf und Kali erhaltene Destillat wurde, da aus ihm ohne weiteres sich nichts abscheiden ließ, mit Aether ausgeschüttelt. Aus ca. 10 l Ausschüttelungsflüssigkeit resultierten, nachdem der Aether abgezogen war, einige Milligramme einer fast farblosen, harzigen Substanz von unangenehmen, etwas an Seife erinnerndem Geruche. Krystallisiert war der Körper nicht zu erhalten. Eine weitere Untersuchung des Körpers war wegen der überaus geringen Menge ausgeschlossen.

Da wir auch bei einer Wasserdampfdestillation des reinen Euphorbiumharzes keine Spur eines ätherischen Oeles auffinden konnten, so war hierdurch, wie auch durch obigen Versuch endgültig festgestellt, daß das Euphorbium kein ätherisches Oel enthält, was übrigens auch schon Flückiger in seiner Arbeit (1867) im Gegensatz zu der Ansicht von Pelletier, der ätherisches Oel im Euphorbium gefunden haben wollte, behauptet hat.

α-Euphorboresen.

Die bei der Verseifung mit Kali und Wasserdampf von dem Euphorboresen abgegossene und durch Absetzenlassen so weit als möglich geklärte und filtrierte Verseifungslauge wurde durch Säure zersetzt, und zwar in der Weise, daß wir die Lauge in dünnem Strahle und unter beständigem Umrühren in eine ungefähr 1%ige Salzsäure gossen. Es resultierte bei den ersten Fällungen eine ziemlich gelbbraun gefärbte, bei den späteren Laugen eine nur schwach gelbweiße Fällung; dieselbe wurde gesammelt, mit destilliertem Wasser gut ausgewaschen und ohne Anwendung von Wärme möglichst schnell getrocknet. Die Ausbeute betrug ungefähr 50—60 g, daß heißt also, ca. 85% der in Arbeit genommenen Harzmasse.

Der erhaltene Körper zeigte merkwürdige Eigenschaften. Obgleich man, der Darstellung wegen, annehmen sollte, daß der Körper sich in verdünnter Kalilauge wieder lösen würde, so war dies doch nicht der Fall. Er war absolut unlöslich in Kalilauge von verschiedener Stärke geworden. Auch stundenlang mit heißer 10%iger Kalilauge gekocht, trat keine Einwirkung ein. Es handelte sich also auch in diesem Falle, entsprechend der Nomenklatur Tschirchs, um ein Resen. Allerdings scheint dies, wie aus der Isolierung hervorgeht, nicht in der Droge präformiert zu sein, sondern erst durch die Behandlung mit Kali sich zu bilden.

Da auch dieses Resen auf keine Weise krystallisiert zu erhalten war, so reinigten wir es durch mehrfaches Fällen aus der alkoholischen Lösung mit destilliertem Wasser. Es stellte so gereinigt ein schwach gelbliches, geschmackloses Pulver dar, welches sich in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löste. Wir bezeichneten dasselbe als α-Euphorboresen.

Bei der Elementaranalyse erhielten wir folgende Werte:

1. Bestimmung. 0,1088 g Stubstanz gaben 0,2995 g CO_2 u. 0,1029 g H_2O.
2. „ 0,1419 „ „ „ 0,3912 „ „ „ 0,1352 „ „

Demnach gefunden in Prozenten:			Berechnet für
1.	2.	im Mittel	$C_{28}H_{48}O$:
C = 75,08	75,18	75,13	74,92
H = 10,60	10,68	10,64	10,81.

Der Schmelzpunkt liegt unscharf um 75° herum.

Cholesterinreaktionen des α-Euphorboresens.

1. Liebermann'sche Reaktion: Färbung hellbraun, rotbraun, braungrün — grünbraun.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion: Chloroform: gelbbraun mit einem Stich ins Rötliche, nach 24 Stunden fast farblos mit einem Stich ins Rötliche; Schwefelsäure: kirschrot mit grünlicher Fluorescenz, rote Farbe sehr lange anhaltend; Tropfenfärbung: schwach rosaviolett.

3. Hirschsohn'sche Reaktion: Gelbbraun — grünbraun — graubraun, nach 24 Stunden rotbraun.

4. Tschugaeff'sche Reaktion: Gelbbraun — gelbrot, nach 24 Stunden rotbraun.

5. Mach'sche Reaktion: Braunviolette Färbung des Rückstandes.

Aufarbeitung der Verseifungslaugen.

Die von dem α-Euphorboresen befreiten salzsauren Laugen schüttelten wir nunmehr mit Aether aus. Es resultierte nach dem Abdestillieren des Aethers eine braune, harzige, scharf riechende und phenolartig schmeckende Masse. Die Menge betrug ungefähr 2 g. Da

wir einen phenolartigen Körper vermuteten, so lösten wir eine kleine Menge des Körpers in Aether und stellten die Liebermann'sche Reaktion (zum Nachweis von Phenolen) damit an. Wir brachten den Körper in eine 5%ige Lösung von Kaliumnitrit in konzentrierter Schwefelsäure und erhitzten das Gemisch. Beim Erhitzen ging die gelbe Farbe der Lösung in hellgrün bis dunkelgrün über; beim Erkalten der Lösung schlug diese Farbe bei einer gewissen Temperatur in violett um. Der Körper war in NaOH löslich.

Beide Reaktionen lassen vermuten, daß der Körper ein Phenol ist. Dagegen gibt der Körper keine Reaktion mit Eisenchlorid, auch nicht mit Bromwasser. Krystallisationsversuche blieben ohne Erfolg. Auch durch vielmaliges Fällen mit Wasser war der Körper nicht rein zu erhalten. Ein Schmelzpunkt war nicht festzustellen, da die Substanz sich leicht zersetzte. Wegen der geringen Menge wurde einstweilen von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen.

Auch aus den mit Aether von obigem Körper befreiten Laugen ließ sich kein weiterer Spaltling isolieren.

Wasserlöslicher Teil des Euphorbiums.

a) Aepfelsäure und äpfelsaure Salze.

In der Literatur finden sich schon von den ersten Untersuchungen über Euphorbium an Angaben über den verhältnismäßig hohen Gehalt dieses Harzes an Aepfelsäure und äpfelsauren Salzen. So gibt schon Braconnot[1]) an, daß er in der wässerigen Lösung 20,5 % äpfelsauren Kalk und 2 % äpfelsaures Kali gefunden habe. Andere Forscher bestätigen diese Angaben, zum Teil auf Grund ausführlicher Reaktionen, zum Teil, wie auch Braconnot, ohne Angabe dieser Reaktionen.

Da sich aber in keiner der Literaturangaben eine Analyse der fraglichen Säure fand (wohl infolge der Schwierigkeit, die Aepfelsäure krystallisiert zu erhalten), so erschien es uns geboten, die Säure einmal auf Grund einer Analyse zu identifizieren.

Darstellung der Säure: Fein gepulvertes Euphorbium wurde zuerst kalt, dann auch bei gelinder Wärme mit Wasser längere Zeit bis zur Erschöpfung digeriert. Die konzentrierten Auszüge wurden dann mit Bleiacetat vollständig gefällt, wobei der charakteristische voluminöse Niederschlag von Bleimalat erhalten wurde. Dieses wurde mit destilliertem Wasser gut ausgewaschen und noch feucht mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach dem Eindampfen des Filtrates von der Bleifällung wurde durch Extraktion mit Alkohol nach dem Verjagen des Alkohols ein saurer Sirup erhalten, der aber noch gefärbt

[1]) Annales de Chimie 68, 44. Braconnot 1808.

war. Wir wiederholten daher die Fällung mit Blei und Zerlegung mit Schwefelwasserstoff noch mehrere Male und erhielten schließlich einen farblosen Sirup, der sehr schwer zum Krystallisieren zu bringen war. Es gelang uns jedoch endlich, die Substanz im Vakuum krystallisiert und trocken zu erhalten. Die Säure war an der Luft sehr hygroskopisch und mußte daher schnell mit derselben gearbeitet werden.

Die Säure zeigte einen Schmelzpunkt von 99,5°. Unter Berücksichtigung der Höhenlage von Bern stimmte dieser Schmelzpunkt mit dem der Aepfelsäure gut überein (100°).

Bei der Verbrennung der im Vakuum gut getrockneten Substanz erhielten wir folgendes Resultat:

0,200 g Substanz gaben 0,2638 g CO und 0,0835 g HO.

In Prozenten:	Berechnet für $C_4H_6O_5$:
C = 35,95	35,80
H = 4,67	4,52.

Durch die Analyse war also erwiesen, daß die aus dem Euphorbium erhaltene Säure in der Tat Aepfelsäure ist.

Auch die außerdem noch angestellten bekannten Reaktionen erwiesen, daß die Säure Aepfelsäure war.

Die Identität stellten wir sodann nochmals durch folgende Reaktionen fest:

Chlorcalcium im Ueberschuß zugesetzt, bewirkt in der Lösung der Säure keinen Niederschlag. Auch nach dem Versetzen mit Ammoniak tritt keine Abscheidung ein. Kocht man aber die Mischung behufs Konzentration, so erfolgt eine Abscheidung von Calciummalat.

Bleimalat fällt äpfelsaures Blei in charakteristischen Flocken. Diese Flocken waren in heißem Wasser etwas löslich und schieden sich beim Erkalten der filtrierten Lösung zum Teil krystallinisch ab. Das Bleimalat schmilzt beim Erhitzen unter Wasser harzartig zusammen.

Beim Erhitzen ungefähr gleicher Teile der Säure mit Resorcin und konzentrierter Schwefelsäure und Einleiten der Dämpfe in vorgelegte Ammoniaklösung, erhält man eine sehr stark blaue Fluorescenz des Ammoniaks, infolge von gebildetem Umbelliferon. Alle diese Reaktionen beweisen, daß die fragliche Säure bestimmt Aepfelsäure ist.

Es ist hiermit also endgültig festgestellt, daß das Euphorbium Aepfelsäure enthält. Andere Säuren, wie Weinsäure, Zitronensäure oder Oxalsäure, die sich sonst häufig in Milchsäften finden, konnten wir im Euphorbium nicht nachweisen.

Die Aepfelsäure ist im Euphorbium zum größten Teile an Calcium gebunden, doch sind auch kleinere Mengen von äpfelsaurem Natrium

vorhanden. Da aber im Euphorbium wohl auch geringe Mengen von Natriumchlorid vorhanden sind (vgl. Flückiger 1867), so treten wohl zum Teil beim Extrahieren des Harzes mit Wasser (besonders beim Erwärmen) Wechselzersetzungen ein, die eine genaue Feststellung, woran die Säure im Harze selbst gebunden ist, erschweren. Da die wässerigen Auszüge, wenn auch nur schwach, saure Reaktion zeigten, so war anzunehmen, daß das Euphorbium auch kleine Mengen freier Aepfelsäure enthält. Um dies nachzuweisen, untersuchten wir nochmals den Alkoholauszug des Euphorbiums auf freie Aepfelsäure. Wir fällten diesen Auszug mit einer alkoholischen Lösung von Bleiacetat, zerlegten diese Fällung mit Schwefelwasserstoff und dampften das Filtrat vom Bleiniederschlage vorsichtig ein. Nach vollkommener Entfernung der durch Zerlegung des Bleiacetats mit Schwefelwasserstoff entstandenen Essigsäure gab das Filtrat weder eine saure Reaktion, noch konnten wir mit den üblichen Reagentien irgend welche Spuren von Aepfelsäure nachweisen. Es ist hiermit also erwiesen, daß sich im Euphorbium keine freie Aepfelsäure findet, sondern daß sich nur Salze dieser Säure vorfinden; diese allerdings in beträchtlicher Menge.

Eine annähernde Berechnung der Menge der im Euphorbium vorhandenen äpfelsauren Salze führten wir auf Grund der Aschebestimmung des reinen ausgesuchten Euphorbiumharzes aus. Die Aschebestimmung ergab, wie bereits oben angegeben, 8 % Asche, welche aus Calciumkarbonat, mit geringen Spuren anderer Bestandteile, welche außer Acht zu lassen waren, bestand. Unter der Voraussetzung, daß das äpfelsaure Calcium im Milchsaft in der Form des sauren äpfelsauren Calciums [$Ca(C_4H_5O_5)_2$] sich findet, was aus der geringen sauren Reaktion der wässerigen Auszüge, sowie aus der verhältnismäßigen Leichtlöslichkeit des Salzes hervorgeht (das neutrale äpfelsaure Calcium $CaC_4H_4O_5$ ist im Gegensatz zum sauren in Wasser so gut wie unlöslich), berechnet sich der Gehalt an äpfelsaurem Kalk auf 24,73 %.

Unter Berücksichtigung der noch vorhandenen minimalen Mengen äpfelsauren Natriums und der Spuren Magnesiumsalzes kann der Gehalt an äpfelsauren Salzen also mit ca. 25 % angenommen werden.

Ueber das sog. „Gummi" des Euphorbiums.

Schon Laudet gibt im Jahre 1800 (Trommsdorff Journal der Pharmazie „Analyse des Euphorbiums von dem Bürger Laudet"), das Vorhandensein von 23,3 % Gummi im Euphorbium an. 1808 bestreitet dann Braconnot die Anwesenheit des Gummis im Euphorbium, indem er behauptet, daß sich nur äpfelsaure Salze in dem wasserlöslichen Teile des Euphorbiums finden. — Flückiger will im Jahre

1867 festgestellt haben, daß 18,4% einer Gummi- oder Schleimart vorhanden sind, die schon durch neutrale Bleisalze gefällt wird. Bei der Behandlung mit Salpetersäure erhält er daraus Oxalsäure und Schleimsäure. Von der Gegenwart einer Gummiart, welche mit dem Arabin übereinstimmte, vermochte auch er sich nicht zu überzeugen. Zur Analyse hat auch Flückiger das fragliche Gummi nicht gebracht. Henke behauptet 1886 die Anwesenheit eines dem Dextrin ähnlichen Körpers, sowie auch einer Gummiart. Ausführliche Versuche hat auch er nicht angestellt.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, daß über das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von Gummi- oder Schleimsubstanzen noch große Unklarheit herrscht.

Um diese Frage zu erledigen, haben wir verschiedene Versuche angestellt. So fällten wir das wässerige Extrakt mit Alkohol; das erhaltene Produkt untersuchten wir auf Arabinsäure, doch war es auf keine Art und Weise möglich, in der Substanz Arabinsäure nachzuweisen. Nachdem auch verschiedene andere Versuche zur Identifizierung mißlungen waren, was wohl zum größten Teile darauf zurückzuführen war, daß sich die äpfelsauren Salze nicht vollständig aus den Alkoholfällungsprodukten entfernen ließen, versuchten wir durch Dialyse eine Trennung der Colloidsubstanzen von den Krystalloidsubstanzen herbeizuführen.

Ausführung der Dialyse.

Bei der Fällung der wässerigen Auszüge des Euphorbiums mit Alkohol erhielten wir stets mehr oder weniger stark gefärbte Fällungen, die besonders beim Trocknen sich braun und schwarz färbten.

Auch durch wiederholtes Auflösen der Fällungen in Wasser und erneutes Fällen mit Alkohol waren die Fällungen nicht weiß oder annähernd weiß zu erhalten. Nach langen vergeblichen Versuchen fanden wir endlich einen Weg, diese Fällungen weiß zu erhalten. Wir fällten die wässerigen Auszüge zuerst mit einer 10%igen Tanninlösung. Die von dieser Fällung erhaltenen Filtrate gossen wir dann in große Mengen Alkohol, trennten mittels Absaugens an der Saugpumpe die Fällung möglichst schnell von der Flüssigkeit und strichen die Fällungsprodukte auf Tonplatten. Dann wurde die Fällung im stark evakuierten Exsiccator möglichst rasch getrocknet. Nach einmaliger Wiederholung dieses Prozesses erhielten wir dann rein weiße Fällungen. Bei einer Aschenbestimmung dieser Substanz erhielten wir als Durchschnittswert mehrerer Bestimmungen 22,7% Asche.

Die Asche bestand zum weitaus größten Teil aus Calcium, ferner waren geringe Mengen Natrium, Spuren Magnesium, sowie Phosphor-

säure und Spuren Chlor vorhanden. Es ging daraus hervor, daß in der fraglichen Substanz außer anderem noch die äpfelsauren Salze vorhanden waren.

Wir lösten also die Substanz in Wasser und unterwarfen diese Lösung der Dialyse. In der, durch die Membran durchgehenden Flüssigkeit konnten wir in der Tat Aepfelsäure nachweisen. Wir setzten nun die Dialyse solange fort, als wir in der Flüssigkeit vermittelst Bleiacetat noch Aepfelsäure nachweisen konnten. Nach Entfernung der Aepfelsäure, wozu wir allerdings viele Wochen brauchten, blieb im Dialysator eine schwach gelblich gefärbte Lösung zurück. Beim vorsichtigen Eindampfen dieser Lösung blieb nur ein sehr geringer Rückstand (nur wenige Decigramme), welcher von bräunlicher Farbe war. Wir stellten damit die Furfurolreaktion an, Reaktion fiel nach dem Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure positiv aus.

Auch reduzierte die wässerige Lösung die Fehling'sche Lösung, wenn auch erst in der Wärme.

Bleiacetat, sowie basisches Bleiacetat rufen keine Fällung der Lösung hervor.

Der Körper gibt mit Guajakharztinktur keine Reaktion; es ist also die Anwesenheit von Enzymen irgendwelcher Art ausgeschlossen. Auch läßt sich in der Flüssigkeit kein Stickstoff nachweisen, was gleichfalls die Abwesenheit von Enzymen anzeigt. Mit Jod gibt der Körper gleichfalls keine Reaktion; auch nicht mit Jod-Schwefelsäure.

Die Lösung des fraglichen Körpers im Wildt'schen Polaristrobometer auf ihre Aktivität untersucht, ergab das Vorhandensein einer, wenn auch sehr schwachen und nicht näher bestimmbaren Drehung der Polarisationsebene nach rechts.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, daß sich im Euphorbium Kohlehydrate, welche mit Alkohol fällbar sind, vorfinden.

Um der Lösung dieser Frage noch in anderer Weise näher zu treten, unterwarfen wir nochmals den wässerigen Auszug von 250 g Euphorbium der Dialyse. Um dieselbe schneller zu beendigen, benutzten wir in diesem Falle die von der Firma Paul Altmann in Berlin gelieferten Pergamentschläuche. Wir füllten mehrere derselben mit der in Frage stehenden Lösung und unterwarfen dieselben der Dialyse in fließendem Wasser. Bis zur vollständigen Entfernung der Salze brauchten wir auch in diesem Falle mehrere Wochen. Die von den Salzen vollständig befreite Lösung, die nunmehr nur noch Gummi- oder Schleimsubstanzen oder kolloide Kohlehydrate anderer Art enthalten konnte, dampften wir nach dem Filtrieren, im Vakuum bis zur Sirupkonsistenz ein und stellten damit folgende Versuche an. Das

eingeengte Filtrat von der Dialyse gossen wir tropfenweise in einen großen Ueberschuß von absolutem Alkohol. Es schied sich dabei eine sehr geringe Menge brauner fädiger Flocken aus; dieselben wurden sehr schnell abfiltriert und nach dem Auswaschen mit Alkohol im Vakuumexsiccator getrocknet. Die erhaltenen Abscheidungen reduzierten Fehling'sche Lösung nicht. Kochten wir dieselben aber mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit, so reduzierte die Lösung die Fehling'sche Lösung, wenn auch nur schwach. Dagegen gaben die Flocken der Furfurolreaktion mit Anilinacetat beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure.

Die Menge der abgeschiedenen Substanz war so gering, daß sie nicht als ein in Betracht kommender Bestandteil des Euphorbiums angesehen werden kann. Es ist also durch diese Versuche definitiv festgestellt, daß die untersuchte Handelssorte Euphorbium keine Gummisubstanz als integrierenden Bestandteil enthält. Die bei der Dialyse nach dem Ausfällen mit Alkohol erhaltene Minimal-Fällung stellt zwar eine schleimähnliche Substanz vor, einerseits, weil sie die Furfurolreaktion gibt, andererseits weil sie die Fehling'sche Lösung reduziert; die Menge des Körpers ist jedoch so überaus gering, daß sie als Bestandteil des Euphorbiums nicht angesehen werden kann. Spuren von Schleim kommen in den Pflanzen allenthalben vor.

Die bisherige Einreihung des Euphorbiums unter die Gummiharze kann also auf Grund dieser Untersuchungen nicht mehr beibehalten werden. Was bei früheren Untersuchungen als Gummi oder Schleim angesprochen worden ist, können nur die durch Alkohol fällbaren äpfelsauren (und Spuren phosphorsaurer) Salze gewesen sein.

Ueber die durch Alkohol nicht fällbaren Anteile des wässerigen Auszuges des Euphorbiums sei auf die folgenden Versuche verwiesen.

Alkohollöslicher Teil des wässerigen Auszuges.

Da wir, wie aus den vorherigen Untersuchungen hervorgeht, im Euphorbium die Abwesenheit irgend bemerkenswerter Mengen von mit Alkohol fällbaren Kohlehydraten festgestellt hatten, so lag nunmehr noch die Möglichkeit vor, daß sich in der Droge alkohollösliche Kohlehydrate fänden, wie Zucker oder ähnliche Körper. Um dies nachzuweisen, fällten wir den wässerigen Auszug des Euphorbiums, der vorher durch Alkohol von den mit Alkohol fällbaren Substanzen befreit war, mit Bleiacetat zur Entfernung der äpfelsauren Salze. Das Filtrat wurde von überschüssigem Blei durch Schwefelwasserstoff befreit und nach dem Entfernen des Schwefelwasserstoffs die Lösung, die nunmehr außer den Kohlehydraten nur noch anorganische Salze (in der Hauptsache Calciumsalze) enthalten konnte, im Vakuum abgedampft. Es resultierte

eine gelbbraun gefärbte Flüssigkeit, welche von den Kalksalzen durch Einleiten von Kohlensäure befreit wurde. Die restierende Lösung gab folgende Reaktionen:

Fehling'sche Lösung wurde schon in der Kälte, sowie stärker in der Wärme reduziert.

Mit Salzsäure oder Schwefelsäure erhitzt gab die Substanz Furfurol, welches an der Rotfärbung von darüber gehaltenem Anilinacetatpapier erkannt wurde.

Die Lösung drehte die Ebene des polarisierten Lichtes schwach nach links.

Krystallisiert konnte die Substanz weder aus alkoholischer noch aus wässeriger Lösung erhalten werden. Auch der Versuch, mit Phenylhydrazin ein Osazon zu erhalten, hatte ein negatives Ergebnis. Ebenso ließ sich die Lösung auch nicht mit Hefe vergären.

War der Körper nun zwar auch nicht in reinem Zustande zu isolieren, so geht doch aus obigen Reaktionen hervor, daß es sich hier um einen den Kohlehydraten nahe stehenden Körper handelt. Um uns wenigstens ein ungefähres Bild von der Menge der im Euphorbium vorhandenen Kohlehydrate zu machen, führten wir die Pentosanbestimmung aus. Nach Allen und Tollens[1]) können Pentosen und Pentosane, das sind komplexe Kohlehydrate, welche bei der Hydrolyse Pentosen liefern, durch Destillation mit Salzsäure in Furfurol übergeführt werden, welches letztere durch Fällen mit Phloroglucin quantitativ bestimmt werden kann. Die Berechnung des gewogenen Phloroglucids auf Furfurol geschieht mittels Division durch einen empirisch ermittelten Divisor, dessen Höhe mit der Phloroglucidmenge wechselt. Die so ermittelte Furfurolmenge ist dann noch auf die entsprechende Pentosanmenge umzurechnen.

Um diese Bestimmung für unseren Fall auszuführen, extrahierten wir 20 g Euphorbium mit Wasser bis zur Erschöpfung. Das vorsichtig eingedampfte Filtrat teilten wir in zwei Teile (jeder 10 g Euphorbium entsprechend) und führten die Destillation des Furfurols nach der in H. Meyer (Anleitung zur quantitativen Bestimmung der organischen Atomgruppen) angegebenen Methode aus.

Dabei erhielten wir folgendes Resultat:

10 g Euphorbium, bezw. das wässerige Extrakt daraus, lieferten 0,1409 g Furfurylphloroglucid, entsprechend 0,07742 g Furfurol. Diese Furfurolmenge entspricht 0,12599 g Pentosan; das heißt, das Euphorbium enthält 1,2599% Pentosane.

Zum Vergleiche führten wir noch eine zweite Bestimmung der Pentosane direkt mit Euphorbiumpulver aus und erhielten hierbei einen etwas höheren

[1]) Allen und Tollens, Ann. 260, 1890, S. 289.

Prozentgehalt an Pentosan. 10 g Euphorbium ergaben in diesem Falle 0,14873 g Pentosan, das heißt also 1,4873% Pentosan.

Die Differenz erklärt sich wahrscheinlich durch das Vorhandensein von Stärke im Euphorbiummilchsaft, so daß sich der Stärkegehalt im Euphorbium ungefähr mit 0,25% annehmen läßt.

An dieser Stelle sei noch ein Versuch angegeben, den wir im Verlaufe unserer Untersuchungen anstellten. Untersucht man das Euphorbiumharz mikroskopisch auf die den Euphorbiaceen eigentümlichen knochenförmigen Stärkekörner, so ist es anfangs nicht möglich, dieselben festzustellen. Erst nachdem man mit der Hand gut ausgesuchtes Harz mit Aether und Alkohol und Wasser vollständig erschöpft hat, und zwar in der Weise, daß man die Extraktion in hohen schmalen Zylindern vornimmt, welche ein vollständiges Absetzen der Stärkekörnchen ermöglichen, von welchen dann das jeweilige Extraktionsmittel vorsichtig abgegossen wird, ist es möglich, die charakteristischen Formen der Euphorbiumstärke sichtbar zu machen. Nachstehende Abbildung zeigt die charakteristischen Formen der auf

Stärke aus Euphorbium.

diese Weise isolierten Stärkekörner. Von pflanzlichen Verunreinigungen waren in dem gut ausgesuchten Objekte mikroskopisch keine zu diagnostizieren.

Ueber das Euphorbon.

Trotzdem über das Euphorbon nicht nur in früherer, sondern auch in neuerer Zeit vielfach gearbeitet worden ist, zeigen die bisherigen Ergebnisse doch recht auseinandergehende Resultate. Es schien sich daher der Mühe zu verlohnen, das Studium über das Euphorbon nochmals aufzunehmen, besonders da über die Konstitution oder über irgend welche Spaltungsprodukte eigentlich noch garnichts bekannt ist.

Die früheren Studien über das Euphorbon mögen an dieser Stelle noch einmal kurz rekapituliert werden.

Der erste Forscher, der das Euphorbon erwähnt, ohne ihm jedoch schon diesen Namen beizulegen, war Grosschopf, der in alter hundertjähriger Euphorbiumtinktur warzige Krusten ausgeschieden fand und dieselben

auch daraus abschied. Es kann sich dabei nur um Euphorbon gehandelt haben. Erst Dragendorff und Alberti[1]) analysierten 1864 diesen Körper und fanden C = 81,1%, H = 11,00%.

Alle Reaktionen, die diese Forscher angeben, stimmen für Euphorbon, ausgenommen die saure Reaktion. Dagegen finden sie schon das Euphorbon absolut geschmacklos, was auch zutrifft, während Flückiger dem Euphorbon einen scharfen Geschmack zuschreibt. Der nächste, der Euphorbon in Händen gehabt hat, ist Rose[2]), der es 1834 als „schwerlösliches Euphorbiumharz" isoliert und auch analysiert. Seine Analysen decken sich ungefähr mit der Dragendorff-Alberti'schen. Er erhält folgende Werte:

C = 81,47 81,70
H = 11,33 11,36.

Rose selbst schreibt über den Körper: „Dieses Harz scheidet sich durch Erkalten einer heißen alkoholischen Auflösung auf ähnliche Weise aus, wie das unter gleichen Umständen erhaltene Elemiharz. Man ist sehr geneigt, das ausgeschiedene Harz für krystallinische Massen zu halten, und bin ich selbst dieser Meinung gewesen; bei der mikroskopischen Untersuchung kann man jedoch keine krystallinische Struktur in ihm wahrnehmen; das Harz erscheint als häutige Massen, dem Amylum nicht unähnlich."

Ist die letztere Bezeichnung auch wohl etwas unglücklich gewählt, so stimmt die sonstige Beschreibung doch auf Euphorbon. Flückiger, der den Rose'schen Körper in Händen gehabt hat, gibt an, daß derselbe auch die Reaktion mit Schwefelsäure — Salpetersäure gibt, analog dem von ihm dargestellten Euphorbon.

Erst Flückiger[3]) gibt dem Euphorbon den Namen. Seine Analyse des Euphorbons enfernt sich nicht allzusehr von der Rose's, die sonstigen Angaben stimmen im großen und ganzen damit überein. Flückiger gibt folgende Zusammensetzung an:

C = 79,7 79,9
H = — 11,66.

Dann schreibt er weiter darüber: „Der Mangel irgend eines gut charakterisierten Derivates oder einer geeigneten Verbindung des Euphorbons ließ mich einstweilen von weiteren Elementaranalysen absehen."

Eigenartig ist eine Darstellungsmethode, die Flückiger für Euphorbon angibt. Er fällt einen konzentrierten Auszug des Euphorbiums mit 10%iger Tanninlösung; den Niederschlag reibt er noch feucht mit Bleiweiß an und zieht dieses Gemisch dann mit heißem Weingeist aus. Vom Filtrat destilliert er den größten Teil des Alkohols ab und fällt den Rest mit Wasser. Den dabei erhaltenen Absatz löst er dann in 70—75%igem Weingeist, aus welchem der Körper nach dem Erkalten auskrystallisiert. Die Ausbeute soll 0,5—1% von der Rohware betragen. Da mir diese Darstellungsmethode etwas eigen-

[1]) Wiggers'scher Jahresbericht für 1864, S. 103. Pharm. Ztg. für Rußland 1864, Band 3, S. 215.

[2]) Poggendorff's Annalen 1834, Band 33, S. 51.

[3]) Archiv der Pharmazie 1868.

artig erschien, so versuchte ich, das Euphorbon auf gleichem Wege zu erhalten. Ich extrahierte ein Kilo reines Euphorbiumharz in der gleichen Weise und gelang es mir allerdings, einige Krystalle Euphorbon zu erhalten, doch war die Ausbeute so überaus gering, daß an eine Darstellung irgend in Betracht kommender Mengen nicht zu denken war.

Auch Johnston[1]) hat aus dem alkoholischen Extrakt des Euphorbiums durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol eine weiße krystallinische Ausscheidung, die nur Euphorbon gewesen sein kann, erhalten. Er führt dann in seiner Veröffentlichung an, daß diese Substanz von Rose (siehe oben) analysiert ist, und will selbst später darauf zurückkommen, was aber nicht geschehen ist. Die Meinung Rose's, daß es derselbe Körper sei, wie der aus Elemi erhaltene (Amyrin!) hält er für zweifelhaft. Dann studierte Hesse[2]) 1878 und Henke[3]) 1886 das Euphorbon. Beide erhalten dasselbe aus den Petrolätherauszügen. Hesse krystallisiert aus Aceton und Alkohol, erhält den Schmp. 113—114° und die Zusammensetzung

C = 81,81 81,83
H = 11,08 11,00

und gibt dem Körper die Formel $C_{15}H_{24}O$ oder deren zweifache Größe.

Henke krystallisiert aus Petroläther um und erhält daher den Schmelzpunkt zu 67—68°. Seine Analyse ergibt:

C = 82,23 82,20
H = 12,232 12,22

woraus er die Formel $C_{20}H_{66}O$ ableitet.

Dieselbe Formel wie Hesse gibt auch Orlow 1899[4]) dem Euphorbon mit $C_{15}H_{24}O$. Den Schmelzpunkt gibt er mit 114—115° an. Dieser Chemiker erklärt die Verschiedenheit der Schmelzpunkte zwischen dem aus Petroläther und Alkohol (resp. Aceton) dargestellten Euphorbon durch die Annahme, daß das aus Alkohol krystallisierte Euphorbon 3 Moleküle Krystallalkohol enthalte. Durch Einwirkung von Jod, Chlor, Schwefelsäure und Benzaldehyd konnte er keine greifbaren Abkömmlinge erhalten. Dagegen stellt er ein Bromsubstitutionsprodukt dar, dem er die Formel $C_{15}H_{21}Br_3O$ zuerteilt. Weiter hat er sich noch mit der Untersuchung des Reaktionsproduktes der Salpetersäure, einer Nitroverbindung, beschäftigt. Identifizieren konnte er dieselbe nicht.

Im Anschluß an eine Studie über die Bestandteile der Blätter der Euphorbiacee Phyllanthus Niuri L. führte W. M. Ottow[5]) eine Untersuchung über das Euphorbon aus, welcher folgendes zu entnehmen ist. Er krystallisiert das Euphorbon aus Methylalkohol einerseits und Petroläther

---

[1]) Philosophical Transactions for 1840, Teil 1, S. 364. On the constitution of resins.

[2]) Liebigs Annalen 1878, Band 192, S. 193 ff.

[3]) Archiv der Pharmazie 1886, S. 729 ff.

[4]) Repertorium der Chemiker-Zeitung 1899, S. 174. Ferner in Pharmaceut. Journal 1899, Band 21, S. 208.

[5]) Archiv der Pharmazie 1903, S. 223 ff.

andererseits und findet die Schmelzpunkte aus Methylalkohol zwischen 110 und 116°, diejenigen aus Petroläther zwischen 67—75° liegend. Dann stellt er die Identität beider fest und findet sie gleich zusammengesetzt. Seine Analysenangaben ergeben C = 84,07, H = 11,45%, woraus er die Formel $C_{27}H_{44}O$ ableitet. Bei der Acetylierung erhält er zwar ein krystallisiertes Produkt, kann aber den Acetylrest darin nicht nachweisen, trotzdem die Analyse für ein Acetylprodukt spricht. Die Anlagerung von Wasserstoff gelingt ihm weder in der Hitze noch in der Kälte, dagegen erhält er ein krystallisiertes Bromeinwirkungsprodukt (Schmp. 81) $C_{27}H_{44}Br_2O$, aus dem hervorgeht, daß das Euphorbonmolekül eine doppelte Bindung enthält. Untersuchungen auf das Vorhandensein von Methoxyl-, Aldehyd- oder Ketongruppen blieben unausgeführt. Die Molekulargröße des Euphorbons gibt Ottow mit 371 an.

Aus diesen Literaturangaben ergibt sich, daß über das Euphorbon noch ziemliches Dunkel herrscht. Besonders fallen die so sehr verschiedenen Analysenresultate der einzelnen Forscher auf, so daß es sich sehr wohl lohnte, die Untersuchungen über diesen Körper nochmals aufzunehmen, wenn man auch wohl von vornherein damit rechnen mußte, bei diesen Untersuchungen wenig neue positive Resultate zu erhalten.

Darstellung des Euphorbons.

Da wir das Euphorbon auf verschiedene Art und Weise darstellten, so seien, obwohl wir späterhin, nachdem festgestellt war, daß die auf die verschiedenen Methoden dargestellten Euphorbone, wenn man sie aus denselben Lösungsmitteln krystallisierte, identisch waren (was durch die Schmelzpunkte kontrolliert wurde) für die Untersuchungen nur das Euphorbon einer Darstellungsweise verwendeten, hier die verschiedenen Darstellungsweisen angegeben.

1. Entsprechend dem Gange der von Tschirch und seinen Schülern angewendeten Untersuchungsmethode mußte das Euphorbon in der von Säuren und Aldehyd befreiten ätherischen Lösung des Euphorbiums sich finden. Um dasselbe von dem amorphen Resen zu trennen, fällten wir die etwas konzentrierte ätherische Lösung mit großen Mengen Petroläther (Sdp. 60—70°). Der Petroläther nahm nur das Euphorbon, sowie kleinere Mengen des amorphen Harzkörpers auf. Beim Abdunstenlassen des Petroläthers, wozu allerdings längere Zeit notwendig war, krystallisierte das Euphorbon in sehr schönen langen Nadeln aus. Trotz vielmaligen Wiederholens dieser Fällungsmethode blieb aber immer eine kleine Menge des amorphen Harzkörpers dem Euphorbon beigemengt, sodaß wir den Schmelzpunkt immer zu niedrig fanden. Schließlich gelang die völlige Reinigung nach der unter 4 angegebenen Methode.

2. Da das Euphorbon auch in Alkohol löslich ist, so fand sich dasselbe auch in den alkoholischen Auszügen des Euphorbiums. Ließ man

diese langsam abdunsten (auch unter gelindem Erwärmen), so schied sich das Euphorbon in weißen Krusten, die zum Teil krystallinisch waren, ab. Die ersten Auszüge ergaben ein verhältnismäßig unreines Produkt, welches stark mit braunen Harzanteilen gemengt war, die sich durch vielmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol auch nicht entfernen ließen. Erst die späteren Abscheidungen des Euphorbons waren rein weiß, aber auch immer noch mit Harz verunreinigt. Ueber die Reinigung gilt das unter Absatz 1 Gesagte.

3. Ueber die Darstellung des Euphorbons nach der von Flückiger angegebenen Methode ist schon in der Einleitung das Nähere angegeben. Da dieselbe für die Darstellung nennenswerter Mengen nicht in Betracht kommt, so wiederholen wir dieselbe hier nicht, sondern verweisen nur auf die früher gemachten Angaben.

4. Die Methode, welche wir zum Ausgangspunkt der Darstellung größerer Mengen des Euphorbons anwendeten, entspricht den Angaben Hesse's, und verwandten wir dieselbe mit einigen Aenderungen.

Zur Ausführung dieser Methode extrahierten wir grob gepulvertes Euphorbium im Perkolator mit Petroläther bis zur Erschöpfung. Da aber die Masse im Perkolator nach und nach vollständig verklebte, so mußten wir nach einiger Zeit die Masse aus dem Perkolator wieder herausnehmen und in einer weithalsigen Flasche weiter extrahieren. Die erhaltenen Auszüge überließen wir der freien Verdunstung in flachen Schalen und benutzten zur Weiterverarbeitung nur die sich krystallisiert abscheidenden Anteile. Diesen Anteil lösten wir in heißem Alkohol und stellten die filtrierte Lösung zur Krystallisation. Beim Erkalten schied sich zuerst amorphes Harz ab; wir trennten dasselbe durch Abgießen von der Lösung und ließen die abgegossene Lösung weiter krystallisieren. Die abgeschiedenen und gesammelten Krystallmassen, die noch stark mit Harz verunreinigt waren, unterwarfen wir dann mehrmals derselben Behandlung. Schließlich krystallisierten wir das erhaltene Euphorbon noch viele Male aus heißem Aceton (durch Destillation gereinigt) um und erhielten dasselbe schließlich rein. Der Reinheitsgrad wurde fortdauernd durch die Feststellung des Schmelzpunktes kontrolliert. Wir erhielten das Euphorbon so schließlich von konstantem Schmelzpunkt. Derselbe liegt zwischen 115—116°, also noch etwas höher wie der von Hesse angegebene, was wohl seinen Grund darin hat, daß Hesse, wie er angibt, nur zweimal umkrystallisiert hat, was nach unseren Erfahrungen nicht ausreichend erscheint, da wir selbst bedeutend öfter umkrystallisieren mußten.

Es sei hier noch eine Beobachtung angeführt, die wir bei der Krystallisation des Euphorbons aus Aceton machten. Wir krystallisierten anfangs im Sommer, und wollte es uns absolut nicht gelingen, gut ausgebildete Krystalle zu erhalten. Erst als wir bei ungefähr 0° krystallisierten, erhielten wir wirklich reine Krystalle, die den oben angegebenen Schmelzpunkt ergaben.

Zur Untersuchung, ob die bei den obigen Darstellungsmethoden erhaltenen Substanzen vollkommen identisch mit dem bei dieser letzten Methode erhaltenen Euphorbon sind, unterwarfen wir die vorher er-

haltenen Produkte derselben Reinigungsmethode. Auch hier erhielten wir schließlich dieselben Schmelzpunkte, sodaß damit erwiesen ist, daß es sich bei allen erhaltenen Produkten um denselben Körper handelte.

Krystallisierten wir das erhaltene Euphorbon aus Petroläther um, so erhielten wir dabei den auch von früheren Forschern angegebenen Schmelzpunkt von 67—68°; jedoch schmolz die Substanz nicht so scharf, wie das aus Aceton erhaltene Produkt. Wenn man das aus Petroläther erhaltene Produkt der Wasserdampfdestillation unterwirft, so kann man im Destillate deutlich den Geruch nach Petroläther wahrnehmen. Es ist damit die schon von früheren Untersuchern ausgesprochene Ansicht, daß das Euphorbon Petroläther molekular bindet, nochmals festgestellt.

Eigenschaften des Euphorbons. Das durch Krystallisation aus Aceton erhaltene Euphorbon stellt weiße, nadelförmige Krystalle vor. Dieselben schmelzen bei 115—116° zu einer farblosen Flüssigkeit. Das Euphorbon ist vollkommen geruch- und geschmacklos; auch Lösungen in Alkohol auf die Zunge gebracht, bringen keinen Geschmack noch irgendwelche Reizung der Schleimhäute hervor. — Lösungen des Euphorbons zeigen neutrale Reaktion. Es löst sich leicht in Aether, Pretroläther, Chloroform, Benzol, Aceton und Alkohol; in verdünntem Alkohol ist es schwerer löslich.

Elementaranalyse. Die schon von Ottow gemachte Beobachtung, daß das Euphorbon nur sehr schwer vollständig verbrennt, konnten wir gleichfalls bestätigen. Infolgedessen erhält man sehr schwer übereinstimmende Zahlen. Es gelang uns erst nach vielen Verbrennungen, wirklich zu verwendende übereinstimmende Zahlen zu erhalten. Zu diesem Zwecke mußten wir sehr langsam und vorsichtig verbrennen, sodaß eine Verbrennung meist 5 Stunden in Anspruch nahm.

Bei der Analyse der bei 70° im Trockenschrank getrockneten Substanz erhielten wir folgende Werte:

1. Bestimmung. 0,1225 g Substanz gaben 0,3802 g CO_2 u. 0,1250 g H_2O.
2. „ 0,1442 „ „ „ 0,4481 „ „ „ 0,1480 „ „
3. „ 0,1476 „ „ „ 0,4575 „ „ „ 0,1534 „ „

	Also gefunden in Prozenten:				Berechnet für
	1.	2.	3.	im Mittel	$C_{30}H_{48}O$:
C =	84,63	84,74	84,53	84,63	84,81
H =	11,44	11,50	11,65	11,53	11,42

Bestimmung der Molekulargröfse.

Zur Ermittelung des Molekulargewichts benutzten wir die Beckmann'sche Methode der Siedepunktserhöhung. Wir formten aus fein zerriebener und gut über Schwefelsäure getrockneter Substanz

Pastillen, deren Gewicht genau festgestellt wurde. Als Lösungsmittel wählten wir Aceton = konstante Siedepunktserhöhung 16,941. Das Aceton wurde vorher sorgfältigst rektifiziert und nur der bei 56° übergehende Anteil verwendet.

Lösungsmittel: Aceton = Sdp. 56°. Konstante molekulare Siedepunktserhöhung für 100 g Aceton = 16,941°.

Versuch No.	Gramm Lösungsmittel Aceton	Gramm Substanz in Pastillenform	Beobachtete Erhöhung des Thermometers	für die gesamte Substanz	für die einzelne Pastille	Gefund. Mol.-Gew. einzelne Werte	im Mittel
			Konst. 1,072°				
1.	19,565	1. Past. 0,3178	1,128°	0,056°	0,056°	491,2	517,3
2.	19,565	2. „ 0,4124 / 0,7302	1,194°	0,122°	0,066°	517	
3.	19,565	3. „ 0,3231 / 1,0533	1,259°	0,187°	0,065°	563	
4.	19,565	4. „ 0,2875 / 1,3408	1,305°	0,233°	0,046°	498	

Molekulargewicht für die Formel $C_{30}H_{48}O$ = 424,48.

Bei einer zweiten Bestimmung erhielten wir folgende Werte:

Versuch No.	Gramm Lösungsmittel Aceton	Gramm Substanz in Pastillenform	Beobachtete Erhöhung des Thermometers	für die gesamte Substanz	für die einzelne Pastille	Gefund. Mol.-Gew. einzelne Werte	im Mittel
			Konst. 1,069°				
1.	19,565	1. Past. 0,1834	1,102°	0,033°	0,033°	481,2	501,33
2.	19,565	2. „ 0,1541 / 0,3375	1,125°	0,056°	0,023°	521,8	
3.	19,565	3. „ 0,1603 / 0,4978	1,155°	0,069°	0,030°	501	

Molekulargewicht für die Formel $C_{30}H_{48}O$ = 424,48.
($C_{27}H_{44}O$ verlangt 384.)

Stimmen auch diese Zahlen nicht sehr gut unter sich, wie auch mit dem für die Formel $C_{30}H_{48}O$ berechneten Werte von 424,48 überein, so kann man doch wohl auf Grund der Elementaranalyse und der gefundenen Molekulargröße für das Euphorbon die Formel $C_{30}H_{48}O$ aufstellen. Die doppelte Molekulargröße kann wenigstens nicht für das Euphorbon in Betracht kommen, da sonst die gefundenen Werte bedeutend höher liegen müßten.

In folgender Tabelle findet sich eine Zusammenstellung der Analysenresultate früherer Autoren, verglichen mit den von uns erhaltenen Resultaten.

Autor	Schmelzpunkt	C	H	Formel
Rose	—	81,47	11,33	—
	—	81,70	11,36	—
	—	81,32	11,06	—
	—	81,33	11,19	—
Dragendorff und Alberti	—	81,1	11,00	—
Flückiger	106—116°	79,7	—	
		79,9	11,66	$C_{26}H_{22}O_2$
Hesse	113—114°	81,81	11,08	
		81,83	11,00	$C_{15}H_{24}O$
Henke	67—68°	82,23	12,23	
		82,20	12,22	$C_{20}H_{36}O$
Orlow	114—115°	81,81	10,90	$C_{15}H_{24}O$
Ottow	110—116°	84,07	11,45	$C_{27}H_{44}O$
Eigene Analyse	115—116°	84,63	11,53	$C_{30}H_{48}O$

Cholesterinreaktionen des Euphorbons.

Zur Ausführung der Cholesterinreaktionen für das Euphorbon wurden wir veranlaßt durch den Umstand, daß das Euphorbon schon vielfach von früheren Untersuchern mit den Cholesterinen verglichen wurde. Ferner hat auch Tschirch[1]) bei den Resinolen, d. h. farblosen, meist krystallinischen Harzalkoholen, vielfach Beziehungen zu den Cholesterinen festgestellt. Da die Annahme vorlag, daß das Euphorbon Alkoholcharakter hat, d. h. also zu den Resinolen zu rechnen wäre, so ergab sich daraus die Verwendung dieser Reaktionen auch für diesen Körper.

1. Liebermann'sche Cholestolreaktion.

Euphorbon: rot, braunrot, braungelb mit einem Stich ins Grünliche.
Phytosterin: rot — violett — blau — grün.
Isocholesterin: rot — gelb.
Amyrin: kirschrot — purpurrot — violett.

2. Salkowski-Hesse'sche Reaktion.

Euphorbon: Chloroform: farblos; Schwefelsäure: gelb bis orange, nach 10 Minuten tief orange — rot; Fluorescenz: stark; Tropfenfärbung: blau — violett.

[1]) Vgl. Tschirch, Harze u. Harzbehälter S. 105 u. 328.

Phytosterin: Chloroform: kirschrot, nach 15 Stunden violett; Schwefelsäure: gelb; Fluorescenz: stark; Tropfenfärbung: blau — grün — gelblich.

Isocholesterin: Chloroform: farblos dann rosa; Schwefelsäure: hellgelb: Fluorescenz, Tropfenfärbung.

Amyrin: Chloroform: gelb; Schwefelsäure: dunkelgelb; Fluorescenz: vorhanden; Tropfenfärbung: violett — blau.

3. Hirschsohn'sche Reaktion.

Euphorbon: gelb — gelbbraun, nach 24 Stunden braunviolett.

Phytosterin: violett — blaurot — blauviolett, nach 24 Stunden graugrün.

Amyrin: rosa, schnell verblassend.

4. Tschugaeff'sche Reaktion.

Euphorbon: gelb — rötlichbraun, nach 24 Stunden rotbraun bis erdbeerfarben (fraise écrasé). Grünliche Fluorescenz.

Phytosterin: gelb, kirsch — purpurrot. Gelbgrünliche Fluorescenz.

Amyrin: gelbbraun.

5. Mach'sche Reaktion.

Euphorbon: rötlich.

Phytosterin: violettrot — blau — violett — graublau.

Amyrin: violettrot — blau — violett — graublau.

Jodadditionsvermögen des Euphorbons.

Um das Jodadditionsvermögen des Euphorbons festzustellen, bedienten wir uns der Methoden von Hanus und der von Hübl. Nach der Hanus'schen Methode erhielten wir folgende Zahlen:

1. 0,1674 g Euphorbon nahmen 0,1689 g = 100,902% Jod auf.
2. 0,2355 „ „ „ 0,2362 „ = 100,31 „ „ „

Jodzahl im Mittel = 100,606.

Nach der Hübl'schen Methode erhielten wir etwas höhere Werte nämlich:

1. 0,2102 g Euphorbon nahmen 0,23241 g = 110,566% Jod auf.
2. 0,1961 „ „ „ 0,22288 „ = 113,65 „ „ „

Jodzahl im Mittel = 112,108.

Um eine Substitution von Jod kann es sich wegen der hohen Zahl nicht handeln.

Das Additionsprodukt $C_{30}H_{48}J_2O$ verlangt 60% Jod.
„ „ $C_{30}H_{48}J_3O$ „ 89 „ „
„ „ $C_{30}H_{48}J_4O$ „ 120 „ „

Aus den Versuchen scheint also hervorzugehen, daß bei der Einwirkung von Jod gleichzeitig Substitution und Addition stattfindet.

Drehungsvermögen des Euphorbons.

Sowohl Henke wie Ottow geben in ihren Arbeiten an, daß das Euphorbon die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ablenkt.

Das uns vorliegende Euphorbon war vollkommen inaktiv, wie wir durch verschiedene Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln

feststellten. Da die Annahme vorlag, daß die Ablenkung des polarisierten Lichtes in den früheren Fällen durch Verunreinigungen des Euphorbons bedingt war, so untersuchten wir daraufhin nicht genügend durch Krystallisation gereinigtes Material verschiedener Darstellung. In keinem Falle jedoch konnten wir auch nur die geringste Ablenkung der Lichtebene feststellen. Was die Aktivität der Euphorbone von Hesse und Ottow veranlaßt hat, vermögen wir nicht zu sagen.

Versuche zur Acetylierung des Euphorbons.

Da die Annahme vorlag, daß das Euphorbonmolekül eine Hydroxylgruppe enthielte, so versuchten wir die Darstellung eines Acetylderivates. Schon Ottow hat diesen Versuch gleichfalls ausgeführt. Er erhielt ein Produkt, welches bei der Elementaranalyse auf ein Acetylderivat stimmte. Als er jedoch versuchte, zum Nachweis der eingetretenen Acetylgruppe die Essigsäure wieder abzuspalten, gelang ihm dies nicht, sodaß nicht erwiesen war, ob wirklich eine Acetylierung stattgefunden hatte.

Wir benutzten zwei verschiedene Methoden der Acetylierung.

1. Einige Gramme des reinen Euphorbons zerrieben wir im Achatmörser sehr fein und erhitzten die Substanz mit ca. 10 g Thioessigsäure einige Minuten am Rückflußkühler. Das Reaktionsprodukt gossen wir in Wasser, filtrierten ab und wuschen zur vollkommenen Entfernung der Thioessigsäure mit Wasser gut aus. Das trockene Produkt lösten wir in Aceton und stellten zur Krystallisation. Es schieden sich bald nadelförmige Krystalle ab, die denen des Euphorbons sehr ähnlich sahen. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 115—116°. Bei der Verseifung des erhaltenen Produktes mit alkoholischer Kalilauge gelang es uns nicht, Essigsäure nachzuweisen. Es war also keine Acetylierung eingetreten, sondern wir hatten das Euphorbon unverändert wieder zurückerhalten.

2. Acetylierung mit Essigsäureanhydrid.

Bei einem zweiten Versuche erhitzten wir einige Gramme des Euphorbons mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid, dem einige Gramme frisch geschmolzenen essigsauren Natriums beigemischt waren, eine Viertelstunde am Rückflußkühler. Das Reaktionsprodukt gossen wir wiederum in Wasser und erhielten auch hier eine Abscheidung. Das erhaltene Produkt krystallisierten wir zuerst aus Aetheralkohol, sodann aus Aceton um. Die erhaltenen Nadeln gaben auch in diesem Falle wieder den Schmelzpunkt von 115°. Auch in diesem Falle gelang es uns nicht, durch Verseifung des Körpers den etwa eingetretenen Acetylrest nachzuweisen.

Trotzdem unterwarfen wir die erhaltenen Produkte der Elementaranalyse und erhielten dabei folgende Werte:

In Prozenten:

C = 84,41,
H = 12,05.

Das erhaltene Produkt stimmt also annähernd mit dem Resultate der Analyse des Euphorbons überein. Keinesfalls stimmen die Werte für ein Acetylderivat.

Eine Acetylierung des Euphorbons scheint also nicht möglich zu sein.

Versuch der Benzoylierung des Euphorbons.

Da der Versuch, ein Acetylderivat des Euphorbons zu erhalten, als fehlgeschlagen zu betrachten ist, so versuchten wir, gleichfalls um die Anwesenheit von Hydroxylgruppen festzustellen, den Körper zu benzoylieren. Auch zu diesem Zwecke stellten wir zwei verschiedene Versuche an.

1. Benzoylierung nach Schotten-Baumann.

2 g Euphorbon schüttelten wir im geschlossenen Kolben mit einem Gemisch von 100 g 20%iger Natronlauge und 12 g Benzoylchlorid längere Zeit bis zum Verschwinden des Benzoylchloridgeruches. Zur Vermeidung der Erhitzung kühlten wir den Kolben von Zeit zu Zeit ab. Das Reaktionsgemisch gossen wir in einen großen Ueberschuß von Wasser, filtrierten das ausgeschiedene Produkt ab und wuschen dasselbe mit Wasser sehr gut aus. Das erhaltene Produkt schüttelten wir sehr vorsichtig in Aetherlösung mit sehr schwacher Kalihydratlösung aus, um die Benzoesäure zu entfernen und krystallisierten aus Alkoholäther um. Nach mehrfachem Umkrystallisieren zeigte das erhaltene Produkt den Schmelzpunkt von 117°.

Bei dem Versuch, durch Verseifung die eingetretene Benzoesäure wieder abzuspalten, erhielten wir verschiedene Ergebnisse. Das erste Mal erhielten wir keine Benzoesäure, während wir bei einem zweiten Versuche solche, wenn auch nur in sehr kleinen Mengen erhielten. Wir unterwarfen die Substanz daher der Elementaranalyse.

Dabei erhielt ich folgende Werte:

1. 0,1619 g Substanz gaben 0,5085 g CO_2 und 0,1761 g H_2O.
2. 0,0930 „ „ „ 0,291 „ „ „ 0,1010 „ „
3. 0,1231 „ „ „ 0,3871 „ „ „ 0,1319 „ „

Also gefunden in Prozenten:

	1.	2.	3.	Mittel:
C =	85,65	85,34	85,77	85,59
H =	12,19	12,17	12,01	12,12.

Die Monobenzoylverbindung verlangt:	Die Dibenzoylverbindung verlangt:
C = 84,01	83,96
H = 9,71	12,55.

Für ein Benzoylderivat stimmen diese Zahlen also keineswegs. Desgleichen scheint es sich in diesem Falle auch nicht um wieder erhaltenes Euphorbon zu handeln, da die Differenz im Kohlenstoffgehalt fast 1% beträgt; auch der Wasserstoff zeigt eine höhere Prozentzahl. Die bei der Spaltung mit Kali erhaltene geringe Menge Benzoesäure scheint also nur Verunreinigung zu sein, die sich durch die Behandlung mit Kali, sowie auch durch mehrfaches Umkrystallisieren nicht völlig entfernen ließ. Die Frage, ob es sich in diesem Falle um ein Benzoylderivat oder um ein mit Benzoesäure mehr oder weniger verunreinigtes Euphorbon handelt, muß noch offen gelassen werden, da es auch bei weiteren Versuchen nicht gelang, bei der Benzoylierung ein Derivat zu erhalten, welches durch die Analyse oder sonstige Versuche als solches zu identifizieren gewesen wäre. Erwähnt sei hier noch der Versuch der Benzoylierung in Pyridinlösung.

Nach den Angaben von A. Denninger[1]) ist es in vielen Fällen gelungen, nicht oder nur unvollkommen benzoylierbare Hydroxylgruppen zu benzoylieren, wenn man die betreffenden Körper in Pyridin löst und dann das Säurechlorid einwirken läßt. Die Base wirkt hier als Ueberträger der Benzoylgruppe, indem die Base erst Benzoylchlorid addiert und dann das Benzoylradikal unter Uebergang in ein Chlorhydrat wieder abspaltet[2]).

Wir lösten das Euphorbon also in der fünffachen Menge Pyridin und ließen unter Abkühlung die berechnete Menge Benzoylchlorid zu der Mischung zutropfen. Das Reaktionsgemisch ließen wir dann unter öfterem Umschütteln ungefähr 6 Stunden stehen und gossen die Mischung dann in einen großen Ueberschuß von verdünnter Schwefelsäure. Dabei schied sich zuerst eine ölige braune Masse aus, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Aetheralkohol und Aceton gereinigt und zeigten schließlich wiederum konstant den Schmelzpunkt von 116°. Die Benzoesäure definitiv nachzuweisen, gelang uns auch in diesem Falle nicht. Die Elementaranalyse ergab die gleichen Prozentzahlen, wie schon oben angegeben.

Die Frage, ob im Euphorbon Hydroxylgruppen vorhanden sind, läßt sich auch durch diese Versuche noch nicht erkennen, und muß daher vorläufig noch offen bleiben.

---

[1]) Berichte 28, 1322 (1895). Vgl. auch Minnuni, G. 22, Bd. 2 (1892), S. 213.

[2]) Vergl. Dr. H. Meyer, Quantitative Bestimmung der organischen Atomgruppen, Berlin 1904. Daselbst auch Literaturangaben.

Methoxylbestimmung.

Um nachzuweisen, ob in dem Euphorbon eine Methoxylgruppe vorhanden ist, führten wir den Zeisel'schen Versuch mit dem Euphorbon aus. Wir erhitzten zu diesem Zwecke 1 g Substanz ungefähr eine Stunde lang im Glyzerinbade mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,70. Die vorgelegte alkoholische Silbernitratlösung wurde jedoch nicht getrübt. Es sind also im Euphorbon weder Methoxyl- noch Aethoxylgruppen etc. vorhanden.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf Euphorbon.

Um die Einwirkung von schmelzendem Kali auf Euphorbon zu studieren, trugen wir einige Gramme fein zerriebenen Euphorbons in die zehnfache Menge, mit etwas Wasser zum Schmelzen gebrachtes Kalihydrat portionsweise ein und hielten den Körper bei 250° ungefähr eine Stunde in der Schmelze. Die Schmelze wurde im Nickeltiegel ausgeführt.

Nach dem Erkalten wurde die Schmelze in Wasser aufgelöst. Es ging ein Teil in Lösung, während eine gelbbraun gefärbte Harzmasse ungelöst zurückblieb.

Die wässerige Lösung wurde mit Salzsäure zu fällen versucht, doch konnte damit keine Fällung erzielt werden. Die Lösung wurde daher wieder neutralisiert, zur staubigen Trockene eingedampft und mit absolutem Alkohol extrahiert. Die Auszüge wurden zum Krystallisieren gestellt, doch konnte weder aus der alkoholischen Lösung, noch durch andere Krystallisationsmittel ein krystallisiertes Produkt erhalten werden.

Der nicht in Lösung gegangene Harzanteil wurde gleichfalls in verschiedenen Lösungsmitteln zur Krystallisation gestellt. Auch hier konnte kein Produkt erhalten werden, welches irgendwelchen Aufschluß über die Konstitution des Euphorbons gab. Auch durch Ausschütteln der ätherischen Lösung dieses harzigen Produktes mit Alkalien und Alkalikarbonaten konnte kein analysierbares Derivat erhalten werden. Auch die Kalischmelze verläuft also resultatlos. Es ist hierdurch lediglich die Literaturangabe widerlegt, daß das Euphorbon auch aus der Kalischmelze unverändert wieder hervorgeht, denn es war uns auf keine Weise möglich, aus dem Reaktionsprodukt wieder Euphorbon zurückzuerhalten.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf Euphorbon.

Um festzustellen, ob alkoholisches Kali eine zerlegende Wirkung auf Euphorbon ausübt, erhitzten wir 0,2 g Euphorbon am Rückflußkühler längere Zeit mit 20 ccm Zehntelnormalalkali (alkoholisch).

Zum Zurücktitrieren des Alkalis verbrauchten wir wiederum annähernd 20 ccm Zehntelnormal-Schwefelsäure. Eine Einwirkung hatte also nicht stattgefunden.

Auch bei der Einwirkung von stärkeren alkoholischen Laugen in der Hitze konnte keine Einwirkung auf das Ausgangsmaterial wahrgenommen werden. Immer erhielten wir das Euphorbon unverändert wieder zurück.

Einwirkung von starker Salpetersäure auf das Euphorbon.

Da schon oft aus der Oxydation der aus den Harzen isolierten Körper mit Salpetersäure wichtige Schlüsse auf die Konstitution dieser Körper gezogen worden sind, so versuchten wir auch beim Euphorbon, durch die Einwirkung von Salpetersäure auf dasselbe zu irgendwelchen Oxydations- oder Spaltungsprodukten zu gelangen.

So behandelten Tschirch und Conrady[1]) das aus dem Galbanum isolierte Galbaresinotannol mit Salpetersäure und erhielten hierbei sowohl Kampfersäure, wie Kamphoronsäure. Bei anderen Körpern wurden andere Spaltungsprodukte erhalten, wie Oxalsäure, Pikrinsäure, Styphninsäure und andere.

In derselben Weise ließen wir nun zunächst Salpetersäure vom spez. Gew. 1,34 auf Euphorbon einwirken, indem wir das Gemisch in einer Retorte auf dem Wasserbade erwärmten. Es trat unter Entwickelung von roten Dämpfen eine starke Reaktion ein und nach verhältnismäßig sehr kurzer Zeit war die Gesamtmenge des Euphorbons vollständig zu einer gelblichen Flüssigkeit gelöst. Das Reaktionsgemisch gossen wir in einen großen Ueberschuß von destilliertem Wasser. Hierbei erhielten wir eine Abscheidung von gelblichen Flocken, während geringe Mengen, wie wir nachher feststellten, von derselben Verbindung, in Lösung gingen. Im Filtrat konnten weder Oxalsäure noch Pikrinsäure nachgewiesen werden.

Die erhaltenen gelben Flocken lösten wir in Aether und schüttelten die Aetherlösung bis zur vollständigen Erschöpfung mit Natriumkarbonatlösung aus. Die Lauge zersetzten wir durch verdünnte Salzsäure, filtrierten das erhaltene Produkt ab und wuschen solange mit Wasser nach, bis das abfließende Filtrat keine Reaktion auf Salzsäure mehr zeigte. Der erhaltene Körper war amorph, von hellgelblicher Farbe und löste sich sowohl in Alkali- als auch Alkalikarbonatlösungen mit intensiv dunkelgelbroter Farbe sehr leicht auf. Wir konnten jedoch weder den Körper selbst, noch seine Salze auf irgend eine Weise krystallisiert erhalten. Durch die Reaktionen erwies sich der

[1]) Archiv der Pharmazie 1894, S. 121.

Körper als eine Säure. Den erhaltenen Körper untersuchten wir auf Stickstoff, um zu sehen, ob eine Nitrierung erfolgt wäre. Eine kleine Menge wurde mit Natrium geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, filtriert und mit Ferrosulfat und Ferrichlorid versetzt. Auf Zusatz einiger Tropfen Natronlauge, Kochen und Ansäuern mit Salzsäure, entstand sofort ein Niederschlag von Berliner Blau, sodaß damit erwiesen war, daß ein N-haltiger Körper vorlag.

Die Bestimmung des Stickstoffes führten wir nach der Methode von Kjeldahl aus und erhielten bei zwei Versuchen folgende Resultate:

	1.	2.	Mittel:
N =	5,39	5,07	5,33.

Um den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff zu ermitteln, führten wir eine Verbrennung des Körpers mit vorgelegter reduzierter Kupferspirale aus. Wir erhielten dabei folgende Werte:

1. Bestimmung. 0,0929 g Substanz gaben 0,2040 g CO_2 und 0,0795 g H_2O.
2. „ 0,1092 „ „ „ 0,2391 „ „ „ 0,0941 „ „

Also gefunden in Prozenten:

	1.	2.	Mittel:
C =	59,89	59,71	59,80
H =	9,593	9,66	9,626.

Das Gesamtergebnis stellt sich also, wie folgt:

	Berechnet für $C_{27}H_{51}O_7(NO_2)_2$:
C = 59,8	C = 60,55
H = 9,626	H = 9,47
N = 5,23	N = 5,12
O = 25,344	O = 24,86.
100,00.	

Destillation des Euphorbons im Vakuum.

Bei der Untersuchung der Harze ist in neuerer Zeit vielfach die Destillation im Vakuum mit Erfolg verwendet worden. Da es nun interessant erschien, die Vakuumdestillation auch mit dem Euphorbon auszuführen, so nahmen wir dieselbe für diesen Körper vor. Besonders schien dies angezeigt, weil wir bei der Benzoylierung des Euphorbons zwar kein Benzoylprodukt, dagegen aber einen Körper zurückerhalten hatten, der zwar den gleichen Schmelzpunkt wie das Ausgangsmaterial hatte, aber bei der Elementaranalyse einen höheren Kohlenstoffgehalt ergab. Es lag daher die Vermutung vor, daß bei dem Benzoylierungsprozeß irgend welche Verunreinigungen des Euphorbons entfernt worden waren, die sich vorher durch Umkrystallisieren nicht hatten entfernen lassen. Da es nun nicht wahrscheinlich erschien, daß, wenn das Euphorbon überhaupt destillierbar war, bei diesem Prozeß auch die

Verunreinigungen des Euphorbons mit destillieren würden, so lag die Möglichkeit vor, durch die Destillation resp. Sublimation des Euphorbons zu einem reineren Produkte zu gelangen.

Wir nahmen die Destillation zuerst in einer, auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen Evakuierung geprüften, Retorte vor. Bei einer Verdünnung bis zu 11 mm Druck erhitzten wir das Euphorbon im Graphitbade. Schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (40°) sublimierte das Euphorbon. Es setzte sich an den kälteren Teilen des Apparates in gut ausgebildeten Nadeln an. Wir unterbrachen daher den Prozeß und entfernten dieses Sublimationsprodukt aus der Retorte. Dasselbe ergab sowohl direkt, als auch nach dem Umkrystallisieren aus Aceton, den Schmelzpunkt des Euphorbons, d. h., es schmolz bei 115—116°.

Eine zweite Probe erhitzten wir bei demselben Vakuum stärker, ohne auf die Sublimationsprodukte Rücksicht zu nehmen. Es destillierte schließlich das Euphorbon in Form einer dickflüssigen gelben Masse über. Diese erstarrte jedoch bald zu einer teilweise krystallinischen Masse. Wir lösten das Produkt in Aceton und erhielten daraus die gleichen Krystalle wie früher. Auch diese schmolzen bei 115—116°. Es ist also damit erwiesen, daß das Euphorbon im Vakuum unzersetzt sowohl sublimiert als auch destilliert.

Das bei der Vakuumdestillation erhaltene Euphorbon unterwarfen wir der Elementaranalyse, um auch dadurch die Identität mit dem früher hergestellten Euphorbon nachzuweisen. Wir erhielten dabei folgendes Resultat:

1. 0,1358 g Substanz gaben 0,4225 g CO_2 und 0,1443 g H_2O.
2. 0,1413 „ „ „ 0,4384 „ „ „ 0,1481 „ „

Also gefunden in Prozenten:

	1.	2.	Mittel:
C =	84,85	84,62	84,73
H =	11,91	11,75	11,83.

Bei der früheren Analyse des Euphorbons hatten wir erhalten:

C = 84,63
H = 11,53.

Durch die Destillation des Euphorbons im Vakuum ist also erwiesen:

1. Das Euphorbon ist im Vakuum unzersetzt sublimierbar
2. Das Euphorbon ist im Vakuum unzersetzt destillierbar.
3. Das aus Aceton erhaltene Produkt ist Rein-Euphorbon, d. h., es hält kein Aceton molekular gebunden; im Gegensatz zu dem durch Krystallisation aus Petroläther erhaltenen Produkt, welches stets

Krystallpetroläther enthält und daher den niedrigen Schmelzpunkt gibt. (Schmp. 68°.)

Nach diesen Ergebnissen lag noch der Versuch nahe, das Euphorbon direkt aus den Petrolätherauszügen, nach dem Verdunsten des Petroläthers, durch Vakuumdestillation darzustellen, um auf diesem Wege zu einer bequemeren und billigeren Darstellungsweise des Euphorbons zu gelangen. Da noch unreines Material von früher zur Verfügung stand, so führten wir diesen Versuch aus. Leider war es jedoch nicht möglich, auf diese Weise zu einem brauchbaren Präparate zu gelangen. Zwar konnten wir aus dem Destillationsprodukte krystallinische Massen erhalten, jedoch waren diese mit amorphem Harze so stark verunreinigt, daß die Reinigung dieses Produktes dieselbe Zeit beansprucht hätte, wie bei den früher angegebenen Darstellungsmethoden. Wir unterließen daher die Verarbeitung des bei diesem Versuche erhaltenen Produktes.

Das scharfe Prinzip im Euphorbium.

Es ist schon in früherer Zeit vielfach versucht worden, den, die Schärfe und die Wirksamkeit des Euphorbiums als äußerliches Reizmittel bedingenden, scharfen Stoff zu identifizieren bezw. zu isolieren; jedoch ohne Erfolg. Die Ansichten, was die Schärfe des Euphorbiums bedinge, gingen weit auseinander. Jedoch wurde die Schärfe meist den im Euphorbium vorhandenen Harzanteilen zugeschrieben. Auch wir haben versucht, diese Frage der Lösung näher zu bringen. Ist es uns nun zwar auch nicht gelungen, diesen Stoff in reinem Zustande zu isolieren, so konnten wir doch feststellen, daß die Schärfe des Euphorbiums nicht den eigentlichen Harzkörpern zuzuschreiben ist, sondern als besondere Beisubstanz anzusprechen ist, vielleicht analog den von Tschirch und seinen Schülern in fast allen Harzen aufgefundenen Bitterstoffen (siehe Harze und Harzbehälter S. 141). Sowohl die Euphorbinsäure, als auch die Resene und vor allem das Euphorbon sind in reinem Zustande, teils (wie das Euphorbon und die Resene) völlig geschmacklos, teils haben sie (wie die Euphorbinsäure) zwar einen schwach bitterlichen Geschmack, ohne jedoch auch nur im entferntesten die ungeheuere Schärfe des Euphorbiums zu besitzen. Bei der Extraktion des Harzes mit Wasser, Alkohol oder Aether geht der scharfe Stoff in alle diese Auszüge mit hinein. Am schärfsten war der Geschmack der Alkoholauszüge. Brachte man nur geringe Spuren des eingedampften Rückstandes oder auch der Lösung auf die Zunge, so trat nach einiger Zeit, nicht sofort, eine intensive Schärfe im Munde auf, welche sich bald über die Schleimhäute des Gaumens und des Rachens verbreitete und viele Stunden lang anhielt. Durch warmen Tee kann die Schärfe gemildert werden. Der Geschmack

konnte am besten mit der Wirkung von schwarzem Pfeffer verglichen werden, nur daß die Dauer der Wirkung viel länger war, und etwas eigentümlich würgendes hatte. Auch auf die Schleimhäute des Auges und der Nase übt der Körper eine überaus unangenehme Reizwirkung aus.

Um diesen Körper zu isolieren, fällten wir die alkoholische Lösung des Harzes mit Wasser und wiederholten diese Fällung mit dem ausgeschiedenen Harze vielmals. Bei dieser Fällung, die immer mit großen Mengen Wasser vorgenommen wurde, ging ein Teil des scharfen Stoffes stets an das Wasser. Die wässerigen Lösungen dampften wir vorsichtig ein und erhielten so eine konzentrierte Lösung des Körpers, die wir dann wieder mit Alkohol aufnahmen. Weder aus diesen alkoholischen Lösungen, noch aus der Ausschüttelung der wässerigen Lösung mit Aether konnten wir den Körper krystallisiert erhalten. Immer erhielten wir nur harzige Massen oder Schmieren, von äußerst intensiv scharfem Geschmacke. Der Körper gab folgende Reaktionen:

1. Er reduziert Fehling'sche Lösung.
2. Gerbsäure ruft eine weißliche Trübung hervor, die sich bald in gelblich-weißen Flocken absetzte.
3. Eisenchlorid wird dunkler gefärbt; eine Fällung findet nicht statt.
4. Bleiacetat erzeugt zuerst eine Trübung, dann fällt ein grauweißer Niederschlag.
5. Basisches Bleiacetat erzeugt sofort eine gelblich-weiße Fällung, die bald in Grau übergeht.

Nach allem Angeführten handelt es sich also wahrscheinlich um einen, den Bitterstoffen ähnlichen Körper. Derselbe ist auf jeden Fall als Beisubstanz des Harzes im Sinne der Tschirch'schen Terminologie aufzufassen. Die eigentlichen Harzanteile des Euphorbiums haben mit der Schärfe des Euphorbiums nichts zu tun.

Der scharfe Stoff ist löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Gemischen dieser Lösungsmittel.

Allgemeine Ergebnisse und quantitative Zusammensetzung.

Die Ergebnisse vorliegender Arbeit sind kurz folgende:

Das dieser Untersuchung zu Grunde liegende Euphorbium besteht annähernd aus:

1. Freie Harzsäuren:
   Euphorbinsäure, amorph, in Ammoniumkarbonat löslich, von der Formel $C_{24}H_{30}O_6$ ca. 0,7 %
2. Aldehyd, sehr geringe Menge, nicht näher untersucht.

3. Resene:
   a) Euphorbon, krystallisiert, unlöslich in Kalilauge, von der Formel $C_{30}H_{48}O$ . . . . ca. 40,0 %
   b) Amorphe Resene, unlöslich in Kalilauge „ 21,0 „
4. Wasserlöslicher Teil des Euphorbiums:
   a) Aepfelsaure Salze, berechnet aus dem Aschegehalt des Euphorbiums . . . . . „ 25,0 „
   b) Kohlehydrat . . . . . „ 2,0 „
5. Bitterstoff und scharfer Stoff.
   Verunreinigungen und Verlust . . . . . „ 11,3 „

Das Euphorbium enthält kein Gummi und kein ätherisches Oel.

Ueber Keton-Ammoniakverbindungen.

Von Carl Thomae, Gießen.

1. Mitteilung.

Allgemeines und Darstellungsmethoden.

(Eingegangen den 10. IV. 1905)

Ohne Kondensationsmittel entstehende Einwirkungsprodukte zwischen Ketonen und Ammoniak sind, ausgenommen Diacetonamin und Triacetonamin, wenig und nicht genügend bekannt.

Die genannten, von W. Heintz aufgefundenen Basen nehmen nach meinen bisherigen Erfahrungen hinsichtlich des Vorganges ihres Aufbaues eine vereinzelte Stellung unter den Keton-Ammoniakverbindungen ein. Schon das nächst höhere Homologe des Acetons, das Aethylmethylketon, gibt bei der Einwirkung von Ammoniak keine Heintz'sche Base mehr.

Sind deshalb die Bildungen von Di- und Triacetonamin als Spezialfälle der Keton-Ammoniakkondensation zu betrachten, indem Ketonsauerstoff sich mit einem Wasserstoffatom des Ammoniaks und — charakteristisch für die Heintz'sche Reaktion — mit einem Methylwasserstoffatom eines weiteren Acetonmoleküls vereinigt, so kann betreffs der übrigen Ketonammoniake gesagt werden, daß sie durch Wasserabspaltung zwischen Ketonsauerstoff und zwei Ammoniakwasserstoffatomen, die entweder einem oder zwei Ammoniakkomplexen angehörten, entstehen.

In jedem Falle, gleichgültig, ob es sich um Heintz'sche Kondensation oder Bildung der übrigen Keton-Ammoniakverbindungen

handelt, erfolgt also die Vereinigung von Ketonen mit Ammoniak unter Wasserabspaltung.

Diese Tatsache steht in fundamentalem Gegensatz zu der Entstehung von Aldehydammoniaken, welche durch Anlagerung von Ammoniak an die Aldehydogruppe vor sich geht.

Bei der Keton-Ammoniakkondensation treten bisweilen noch Veränderungen des neugebildeten Moleküls ein; so kann bei den eine Methylgruppe enthaltenden Ketonen noch Methan austreten, wie bereits von P. Riehm[1]) beobachtet wurde, und an den Stellen, wo Methan eliminiert worden ist, scheint Wasser angelagert werden zu können.

Ueber den Verlauf der Keton-Ammoniakvereinigung ist zu sagen, daß dieselbe nur durch wochenlanges Stehen oder längere Druckerhitzung der Reaktionsflüssigkeiten erfolgt, und daß immer nur ein gewisser Prozentsatz der Ketone kondensiert, während der übrige Teil derselben unverändert bleibt.

Bei der Gewinnung gewisser Keton-Ammoniakverbindungen hat man darauf Rücksicht zu nehmen, daß deren Salze durch Wasseraufnahme Keton abspalten, wodurch es vorkommen kann, daß man schließlich nur Ammoniumsalz und wieder freies Keton erhält.

Selbstverständlich sind vorliegende Angaben, da Bildung, Konstitution und Eigenschaften der Acetonbasen bekannt sind, in erster Linie für die Gewinnung und Untersuchung der übrigen Ketonammoniake bestimmt.

Zur Darstellung von Keton-Ammoniakverbindungen ohne Kondensationsmittel sind folgende Verfahren allgemeiner Anwendung fähig:

I. Das Keton wird in absolutem Alkohol, gewöhnlich der zwei- bis dreifachen Menge gelöst, die Flüssigkeit mit trockenem Ammoniakgas gesättigt und mindestens drei Wochen unter bisweiligem Nachsättigen mit Ammoniak beiseite gesetzt. Darnach gießt man die Lösung auf flache Gefäße in dünner Schicht aus und läßt an der Luft verdunsten.

Den ammoniakfreien Rückstand behandelt man nach einer der folgenden Methoden:

a) Im einfachsten Falle, bei Ketonen, die bis 100° und wenig höher sieden, bringt man das Ketonammoniak, das bei den untersuchten Ketonen ölig war, auf ein Uhrglas und stellt dieses einige Zeit in einen vor Licht geschützten Exsiccator, worauf die Analyse erfolgt. Beispiele: Aethylmethylketonammoniak, Diäthylketonammoniak.

b) Bei anderen Ketonen nimmt man den nach I erhaltenen ammoniakfreien Rückstand mit Aether auf, gießt die Flüssigkeit in einen Scheidetrichter und versetzt mit Eisstückchen. Dann schüttelt man mit so viel eiskalter verdünnter Salzsäure, zweckmäßig einer Mischung aus einem Teil

[1]) Annal. 238, 27 [1887].

rauchender Säure und fünf Teilen Wasser, daß die wässerige Schicht saure Reaktion zeigt. Die Flüssigkeiten werden darauf getrennt, und man untersucht, ob aus der ätherischen Lösung nach Reiben der Gefäßwandungen ein chlorwasserstoffsaures Ketonammoniak auskrystallisiert.

Ein solches Salz konnte erhalten werden bei Acetophenon und Methyltolylketon. Die zugehörigen freien Basen wurden durch Suspension der Chloride in viel Alkohol und Schütteln mit festem Alkali erhalten. Statt Salzsäure wird man natürlich, wo es zweckmäßig ist, auch andere Säuren anwenden, um die rohen Ketonammoniake in Salze zu verwandeln.

Die wässerige Schüttelflüssigkeit befreit man durch Ausäthern von freiem Keton und kühlt sie durch hineingeworfene Eisstückchen ab. Darauf übersättigt man mit eiskaltem verdünntem Ammoniak und äthert die Keton-Ammoniakverbindung aus. Dieselbe war bei Acetophenon identisch mit dem nach II (Druckerhitzung) erhaltenen Produkt, jedoch verschieden von der Base, deren Chlorid aus der ätherischen Schicht auskrystallisierte.

Im Salzsäurewasser, wie der wässerige Teil der Ausschüttelung der Kürze halber bezeichnet sei, finden sich auch bei Methyltolylketon und Propiophenon basische Verbindungen.

c) Man nimmt den ammoniakfreien Rückstand von I mit Aether auf, kühlt die ätherische Lösung in Kältemischung ab und versetzt mit einer eiskalten ätherischen Lösung einer Säure, z. B. Chlorwasserstoffgas, Pikrinsäure usw. Es fällt dann das entsprechende Salz des Ketonammoniaks aus. Auf diese Weise wurde z. B. salzsaures Benzophenonammoniak erhalten.

II. Man erhitzt die mit Ammoniakgas gesättigte alkoholische Lösung des Ketons drei Tage lang im Einschlußrohr auf 150—180°, läßt an der Luft verdunsten und verfährt wie bei I.

Auf diese Weise wurden bei Benzophenon, Acetophenon, Propiophenon, Methyltolylketon etc. Resultate erzielt. Die erhaltenen Produkte werden, wie überhaupt die Keton-Ammoniakverbindungen, auf ihr Verhalten beim Erhitzen sowohl bei gewöhnlichem Luftdruck, als auch im Vakuum geprüft.

Aus den ätherischen Lösungen, denen im Scheidetrichter mit verdünnter Säure die Ketonammoniakbasen entzogen sind, läßt sich das unangegriffene Keton mühelos durch Destillation wiedergewinnen. Hierbei kann der Fall eintreten, daß eine teerige Masse zurückbleibt, aus der bei starkem Erhitzen ein faßbares Produkt destilliert. So wurde bei Acetophenon eine zu schönen Krystallblättchen erstarrende, stickstofffreie Substanz erhalten, die auf meine Veranlassung von Herm. Lehr untersucht wird.

Zur Zeit untersuche ich, ob Ketonammoniake sich unzersetzt destillieren lassen, wobei ich sowohl bei Atmosphärendruck als auch im Vakuum arbeite die einschlägigen Versuche sind aber noch nicht abgeschlossen.

Vorstehende Angaben sind erfolgt, um mir die Priorität und ein ungestörtes Arbeiten auf dem in Frage kommenden Gebiet zu sichern.

Verschiedene Keton-Ammoniakverbindungen, über die ich später ausführlich berichten werde, habe ich bereits dargestellt[1]) und bin zur Zeit in Gemeinschaft mit Herm. Lehr damit beschäftigt, eine möglichst große Zahl von Ketonen auf ihr Verhalten gegen Ammoniak zu prüfen.

Außerdem habe ich in den Bereich meiner Untersuchungen auch andere Karbonylverbindungen gezogen, für die jedoch die Verfahren teilweise modifiziert werden müssen.

Ueber Keton-Ammoniakverbindungen.

Von Carl Thomae, Gießen.

2. Mitteilung.

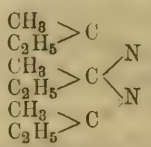
Methyläthylketonammoniak.

(Eingegangen den 29. IV. 1905.)

Durch eine Lösung von Methyläthylketon in der doppelten Gewichtsmenge absoluten Alkohols wurde unter Abkühlen trockenes Ammoniakgas geleitet und die erhaltene Reaktionsflüssigkeit im Dunkeln drei bis vier Wochen beiseite gesetzt. Während dieser Zeit erfolgte öfteres Nachsättigen mit Ammoniak.

Beim Verdunsten des Gemisches auf flachen Tellern an der Luft blieb ein farbloses, basisches Oel zurück, das sich in viel Wasser löste. Dasselbe ließ sich infolge der Flüchtigkeit von Methyläthylketon leicht ketonfrei gewinnen und nahm unter dem Einfluß von Licht und Luft eine gelbe Farbe an.

Seiner Zusammensetzung entsprach die Formel:



Vor der Analyse wurde die Base einige Zeit in einem dunkelstehenden Exsiccator aufbewahrt.

[1]) Carl Thomae, Habilitationsschrift, Gießen 1904.

0,1702 g Substanz: 0,4553 g CO_2; 0,1897 g H_2O
0,1205 „ „ : 0,3226 „ „ ; 0,1345 „ „
0,1399 g Substanz: 17,7 ccm N bei 15° und 750 mm
0,2037 „ „ : 25,0 „ „ „ 14° „ 750 „

Berechnet für $C_{12}H_{24}N_2$:		Gefunden:	
C	73,37	72,97	73,01
H	12,33	12,38	12,40
N	14,31	14,63	14,25

Ein Diacetonamin analoger Körper $C_8H_{17}NO$ hätte verlangt 9,81 % N,
eine dem Triacetonamin entsprechende Verbindung $C_{13}H_{28}NO$ 7,12 „ „
ein Iminokörper $CH_3 \cdot C(NH) \cdot C_2H_5$ . . . . . 19,74 „ „

Um über die Ausbeute eine orientierende Angabe zu machen, sei bemerkt, daß 35,0 g Reaktionsflüssigkeit, ursprünglich ungefähr 11,5 g Keton enthaltend, beim Verdunsten 8,0 g Rückstand hinterließen. Dies entspricht etwa 76,63 % der theoretischen Ausbeute, d. h. derjenigen Menge Ketonammoniak, welche bei vollkommener Kondensation des Ketons mit Ammoniak entstehen müßte. Die betreffende Reaktionsflüssigkeit hatte etwa $^3/_4$ Jahre gestanden.

Chlorid des Methyläthylketonammoniak.

Dasselbe wurde beim Versetzen einer ätherischen Lösung der ammoniakfreien Base mit Salzsäuregas enthaltendem Aether gewonnen und stellte einen weißen, stark hygroskopischen Niederschlag dar.

Oxalat des Methyläthylketonammoniak.

Vermischte man eine ätherische Lösung der ammoniakfreien Base mit einer Lösung von wasserfreier Oxalsäure in Aether bis zur sauren Reaktion, so schied sich ein dickes Oel ab, das nach einiger Zeit fest wurde.

Pikrat des Methyläthylketonammoniak.

Die ammoniakfreie Base wurde in Aether aufgenommen und die Flüssigkeit mit ätherischer Pikrinsäurelösung bis zur Bläuung von Kongopapier versetzt[1]). Hierbei fiel das Pikrat als ein Oel, das allmählich erstarrte, aus. In der darüber stehenden Flüssigkeit bildeten sich über Nacht Krystalle, die jedoch nur pikrinsaures Ammoniak zu sein schienen.

Beim Umkrystallisieren des Rohpikrats aus Alkohol trat vollkommen Spaltung in Keton und Ammoniumpikrat ein, was aus

[1]) Kongo ist zur Erkennung freier Pikrinsäure besonders geeignet, Lackmuspapier kann wegen störender Farbenmischung nicht verwendet werden.

dem Stickstoffgehalt und dem Schmelzpunkt (gegen 290°) der resultierenden Krystalle gefolgert wurde.

0,1882 g Substanz: 37,7 ccm N bei 19° und 756 mm
0,1498 „ „ : 30,3 „ „ „ 18° „ 757 „

Berechnet für (NH_3) pikr.:	Gefunden:	
N 22,81	22,90	23,30

Diese Zersetzung des pikrinsauren Methyläthylketonammoniak wurde bewirkt durch Aufnahme von Wasser, welches bekanntlich im gewöhnlichen Aether und auch noch im sogenannten absoluten Alkohol des Handels enthalten ist.

Herrn cand. chem. W. Müller in Göttingen sage ich für die Ausführung der beiden Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungen verbindlichen Dank.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Ueber Kondensationsprodukte der o-Aldehydokarbonsäuren.

Von Guido Goldschmiedt.

(Eingegangen den 13. IV. 1905.)

In dem letzterschienenen Hefte des „Archivs der Pharmazie" finde ich eine sehr interessante Arbeit von Gadamer „Ueber die Konstitution von Pseudoammoniumbasen etc." und, anschließend, eine solche von Bruns „Ueber Kondensationsprodukte der Opiansäure", zu welchen ich genötigt bin, einige Bemerkungen zu machen:

Nachdem Gadamer in der zitierten Abhandlung eine Erklärung der Tautomerie der Pseudoammoniumbasen gegeben, sagt er auf S. 22: „Meine in vorliegendem ausgesprochenen Ansichten haben eine wesentliche Stütze erfahren durch eine Experimentalstudie über die Opiansäure, die ich gemeinschaftlich mit Herrn Bruns vor etlichen Jahren ausgeführt habe".

Diese Untersuchung, welche Bruns im Jahre 1903 als Dissertation[1]) veröffentlicht hat, ist mir nicht zugänglich; auszugsweise liegt sie nun im „Archiv" vor.

In den beiden Arbeiten beziehen sich die Autoren auf eine von mir 1891 veröffentlichte Abhandlung „Zur Kenntnis der Opiansäure"[2]),

[1]) Marburg.
[2]) Monatsh. f. Chemie 12, 474.

sowie auf eine, sich dieser eng anschließenden meines Schülers v. Hemmelmayr[1]), ferner auf eine einschlägige Arbeit von Book[2]) aus dem organischen Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule in Berlin, während eine große Reihe von Untersuchungen[3]), welche außerdem auf diesem Gebiete aus meinem Laboratorium hervorgegangen ist, ihnen offenbar unbekannt geblieben ist, denn sonst hätten sie sich wohl nicht die Mühe genommen, die Richtigkeit einer von ihnen gemachten Hypothese dadurch zu kontrollieren, daß sie bereits festgestellte Tatsachen nochmals experimentell konstatieren[4]).

Zur Klarstellung des Sachverhaltes möchte ich kurz nachstehendes ausführen:

Wenn man o-Aldehydokarbonsäuren mit Ketonen unter dem Einfluß von Alkalien kondensiert und die Lösung dann ansäuert, so scheiden sich stets Substanzen ab, die ölige oder harzige Beschaffenheit haben und gelb bis braun gefärbt sind, die aber nach kurzer Zeit krystallinisch erstarren. Diese krystallinischen Körper sind von mir, als laktonartige, von vornherein richtig interpretiert worden, doch ist es allerdings zunächst nicht berücksichtigt worden, daß sie nicht die primären Reaktionsprodukte sind, sondern erst infolge einer Umlagerung aus diesen entstehen. Fulda hat jedoch in der bereits zitierten Arbeit (1899), an der Hand eines umfassenden experimentellen Materiales dasjenige sichergestellt, was Gadamer jetzt auf Grund theoretischer Erwägungen erschlossen, und was dann von Bruns durch Versuche neuerdings bestätigt worden ist, d. h. er hat nachgewiesen, daß die Kondensationsprodukte sich von den eigentlichen Laktonen unterscheiden, daß sie zwar, wie diese, in Natriumbikarbonat unlöslich sind, sich aber titrieren lassen, „doch können sie nicht als wahre Säuren angesehen werden, denn die Salzbildung erfolgt nicht momentan, sondern ist vielmehr eine mehr oder weniger zeitlich verzögerte“[5]).

---

[1]) Monatsh. f. Chemie 390 (1893).

[2]) B. 35, 1498 (1902).

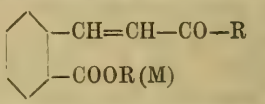
[3]) v. Hemmelmayr, Ueber das Mekoninmethylphenylketon. Monatsh. 13, 663 (1892). Hamburger, Kondensationen von Phthalaldehydsäure mit Aceton und Acetophenon. Monatsh. 19, 427 (1898). Fulda, Zur Kenntnis der Kondensationsprodukte von o-Aldehydosäuren mit Ketonen. Monatsh. 20, 698 (1899). Zink, Kondensationen von Naphthaldehydsäure mit Aceton und Acetophenon. Monatsh. 22, 813 (1901). Zink, Zur Kenntnis der Kondensationsprodukte von Naphthaldehydsäure mit Ketonen. Monatsh. 3, 836 (1902). Luksch, Ueber einige neue Kondensationen von o-Aldehydokarbonsäuren mit Ketonen. Monatsh. 25, 1051 (1904).

[4]) Die Literatur des Gegenstandes ist durch die angeführten Arbeiten nicht erschöpft; auch Bistrzycki und mehrere seiner Schüler sind auf diesem Gebiete tätig gewesen; die Resultate dieser Untersuchungen sind in Dissertationen, zum Teil auch in den „Berichten“ veröffentlicht worden.

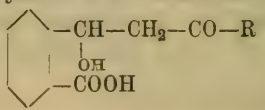
[5]) Monatsh. 20, 700 (1899).

„„Die untersuchten Substanzen lassen also „langsame oder zeitliche Neutralisationsphänomene", im Sinne der kürzlich von Hantzsch in seiner klassischen Arbeit „Zur Konstitutionsbestimmung von Körpern mit labilen Atomgruppen" gegebenen interessanten Darlegungen, beobachten; sie gehören in die Klasse der Hantzsch'schen „Pseudosäuren". Dementsprechend reagieren sie selbst neutral, und ihre mit einem Molekül Kalihydrat versetzte Lösung reagiert nach beendeter Reaktion wieder neutral. Die Salzbildung geht nicht momentan vor sich, wie dies bei echten Säuren der Fall ist, sondern sie ist zeitlich verzögert und erfolgt nur unter Aenderung der Konstitution"" [1]).

Fulda hat ferner die Kaliumsalze der aus den Pseudosäuren entstehenden echten Säuren durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Pottasche dargestellt — mehr oder weniger gelb gefärbte, krystallisierte Substanzen; auch diese zeigen bei der Rücktitration mit Säuren „zeitliche Neutralisationsphänomene" unter gleichzeitiger Abscheidung der Pseudosäure. Die Behandlung dieser Salze mit Jodmethyl und Methylalkohol bei 110° führte ihn zu den Methylestern, zum Teil gelbe Oele, zum Teil gelbe krystallisierte Verbindungen, deren Analyse auf die Anwesenheit einer doppelten Bindung schließen läßt. Auf diesem Wege gelangt man daher zu Körpern von der Struktur, die (mit Zugrundelegung von Phthalaldehydsäure) der Formel entspricht:



Für dieselbe spricht auch die gelbe Farbe sämtlicher beobachteter Verbindungen; eine Oxysäure bezw. die Salze oder Ester derselben



müßten farblos sein [2]).

Die primären gelbgefärbten Kondensationsprodukte selbst im analysenfähigen Zustande darzustellen, gelang Fulda nicht, doch hat er die Lösung der Kalisalze mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt und konstatiert, daß diese gelbgefärbten ätherischen Lösungen gegen Lackmus und Helianthin [3]), auch nachdem sie wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt worden waren, deutlich sauer reagieren.

[1]) Monatsh. 20, 702 (1899).

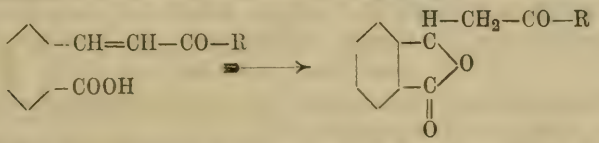
[2]) Das von Bruns durch Neutralisation von Mekonindimethylketon mit $^1/_{10}$ N.-KOH und Verdunsten der Lösung bereitete farblose Salz dürfte das Salz der Oxysäure sein.

[3]) Monatsh. 20, 708 (1899).

Auf Seite 709 der wiederholt zitierten Abhandlung heißt es ferner: „Aus dem bisher Mitgeteilten geht schon mit genügender Sicherheit hervor, daß den aus Aldehydosäuren und Ketonen gewonnenen krystallisierten Substanzen, die ihnen ursprünglich zugeschriebene Laktonform zwar zukommt, daß aber diese Substanzen ihre Entstehung erst einer intramolekularen Umwandlung verdanken, während die primären Kondensationsprodukte jedenfalls wahre Säuren sind."

Aus Fulda's Arbeit sowohl, wie aus den ihr nachfolgenden könnten noch zahlreiche Stellen zitiert werden, aus welchen hervorgeht, daß wir uns vollkommen bewußt gewesen sind, „daß hier in Wahrheit die Aldehydform der Träger der Reaktion ist"[1]); Gadamer und Bruns haben somit für die Erkenntnis der Reaktion zwischen Opiansäure und Ketonen, weder theoretisch, noch experimentell neues Material beigebracht.

Sobald es sicher stand, daß die Opiansäure als Aldehyd reagiere, waren die hier in Betracht kommenden, nur als Spezialfälle längst bekannter Reaktionen charakterisiert; es konnte keinem Zweifel mehr unterliegen, daß es sich um eine aldolartige Addition zwischen $-C\overset{O}{\underset{H}{<}}$ und CH_3- handle, wobei aber die entstehende Oxyverbindung[2]), wie in so vielen anderen Fällen sehr unbeständig ist, und infolge von Wasserabspaltung in die ungesättigte Säure übergeht; aber auch die durch nachstehendes Schema versinnlichte Umlagerung dieser Säuren



ist schon längst beobachtet gewesen, und dürfte, worauf Wedel[3]) schon hingewiesen hat, die o-Zimmtkarbonsäure[4]), das erste beobachtete Beispiel hierfür sein.

Beiläufig möchte ich noch erwähnen, das Gadamer irrtümlich mir zuschreibt, den Opianester von abnormer Struktur als ϕ-Ester bezeichnet zu haben; diese Bezeichnungsweise ist von Wegscheider[5]) vorgeschlagen worden, welcher bekanntlich die interessanten Isomerieverhältnisse der Opiansäureester aufgeklärt hat.

---

[1]) Gadamer, Arch. 243, 25 (1905).

[2]) Die Isolierung eines aldolartigen Produktes ist Bistrzycki und Czamanski in einem Falle gelungen. Mitteilungen der naturforschenden Gesellschaft in Freiburg (Schweiz) (1901).

[3]) Dissertation Freiburg i. d. Schweiz (1900).

[4]) Gabriel-Michael, B. 10, 2199 (1877) und Ebrlich-Benedikt, Monatsh. 9, 527 (1888).

[5]) Monatsh. 13, 254 (1892).

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

186. Ueber eine titrimetrische Methode der Quecksilberbestimmung.

Von E. Rupp.

(Eingegangen den 1. V. 1905.)

Zur analytischen Bestimmung vorbereitete Lösungen von Quecksilber pflegen das Metall als Chlorid oder Nitrat event. auch als Sulfat zu enthalten, zum mindesten läßt es sich stets in eine dieser Formen überführen. In Form der letzteren beiden ist das Metall ebenso rasch wie scharf mit Rodanammonlösung[1]) bestimmbar, die Methode versagt jedoch bei dem wenig dissoziierten Chlorid oder wenn auch nur Chlorionen in der zu titrierenden Lösung vorhanden sind.

Das praktisch wichtigste Quecksilbersalz ist damit von dieser Bestimmungsweise ausgeschlossen.

Nachstehend dargestellte Methode umfaßt nun auch das Chlorid. Nach derselben wird das Kation, welches in der Merkuriform vorliegen muß, als Oxyd gefällt, zum Metall reduziert und dieses mit Jod in das Jodid umgewandelt. Schließlich wird die im Ueberschuß angewandte Jodmenge titrimetrisch zurückbestimmt.

Als geeignetes Reduktionsmittel, welches die ganze Reaktionsfolge in ein und derselben Lösung auszuführen gestattet, erwies sich der Formaldehyd. Derselbe nimmt bei den in Betracht kommenden Mengenverhältnissen und Reaktionsfristen in saurer Lösung ebenso wenig wie sein Oxydationsprodukt die Ameisensäure Jod auf.

Zu nachstehender Versuchsreihe diente eine 2%ige Lösung reinsten Quecksilberchlorids.

In einem Erlenmeyerkolben wurden 10 ccm Normallauge mit 5 ccm Formaldehydlösung von ca. 35 % vermischt, hierzu 10 ccm der Quecksilberchloridlösung gebracht und nachgespült. Nun wurde zur Reduktion verschieden lange Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, alsdann teils mit Salzsäure teils mit Essigsäure angesäuert, $^n/_{10}$ Jodlösung hinzugefügt und nach mutmaßlicher Umsetzung mit Thiosulfat zurücktitriert.

---

[1]) R. Cohn, Berl. Ber. 34, 3502; Rupp u. Krauß, Berl. Ber. 35, 2016.

Erwärmungsdauer	Säuerungsmittel	Jodierungsdauer	Jod-Verbrauch (ber. 14,76 ccm)
10 Minuten	5 ccm HCl (1:4)	5 Min. stehen lassen	13,7 ccm
10 „	5 „ „	5 „ leicht geschütt.	14,3 „
10 „	5 „ „	5 „ „ „	14,3 „
1 Std. in konz. Lösg.	5 „ „	10 „ stehen lassen	14,5 „
1 „ stark verdünnt	5 „ „	20 „ „ „	14,5 „
10 Minuten	5 „ Eisessig	5 „ leicht geschütt.	14,5 „
10 „	10 „ „	5 „ „ „	14,75 „
10 „	10 „ „	5 „ „ „	14,7 „
30 „	10 „ „	5 „ „ „	14,7 „
10 „	10 „ „	5 „ „ „	14,75 „

Wie ersichtlich ist eine etwa viertelstündige Reduktionsdauer völlig ausreichend. Als Säuerungsmittel diene ein erheblicher Ueberschuß von Essigsäure, nicht aber Mineralsäure. Letztere setzt aus dem Jodkalium der $^n/_{10}$ Jodlösung Jodwasserstoff in Freiheit, welcher unter Abscheidung von Jod reduzierend auf Formaldehyd einwirken kann. Da auch bei längerem Stehenlassen von $^n/_{10}$ Jodlösung mit Essigsäure und viel Formaldehyd eine leichte Titererhöhung beobachtbar ist, so beschränke man sich in der Formaldehydmenge und Jodierungsdauer. Die Jodierung vollzieht sich innerhalb fünf Minuten, wofern für eine möglichst häufige Bewegung der Flüssigkeit Sorge getragen wird, um den zu Boden sitzenden schweren Quecksilberstaub in der Lösung zu verteilen.

Die Bestimmung gestaltet sich somit folgendermaßen: Einige Kubikzentimeter Formaldehydlösung werden mit verdünnter Lauge alkalisch gemacht und unter Umschwenken mit einem geeigneten Volum der zu bestimmenden Quecksilberlösung versetzt. Man erwärmt alsdann 10—15 Minuten auf dem Wasserbade, läßt erkalten und säuert mit einer reichlichen Menge Essigsäure an. Nun fügt man ein entsprechend gewähltes Volum $^n/_{10}$ Jodlösung hinzu und hält den wohlverschlossenen Kolben etwa fünf Minuten in gelinder Bewegung. Hat man sich nun überzeugt, daß jeglicher Bodensatz als Quecksilberjodidjodkalium in Lösung gegangen ist, so titriert man mit Anwendung von Stärkelösung als Indikator den Jodüberschuß durch $^n/_{10}$ Thiosulfat zurück.

Die Berechnung erfolgt nach den Ansätzen:

$$Hg^{\cdot\cdot} \text{ bezw. } HgCl_2 = HgJ_2 = 2J$$
$$200{,}4 \text{ g} \quad „ \quad „ \quad 270{,}9 \text{ g} \quad „ \quad = 2 „$$
$$0{,}01002 „ \quad „ \quad „ \quad 0{,}01355 „ \quad „ \quad = 1 \text{ ccm } ^n/_{10} \text{ J}.$$

Keiner besonderen Hilfsmittel bedürfend, erscheint die Methode speziell auch für die pharmazeutisch interessierenden Sublimatbestimmungen, z. B. in Pastillen, geeignet. Sie beansprucht noch weniger Zeit als ein früher zu diesem Zwecke mitgeteiltes Verfahren [1]).

Es ist auf der 32. Hauptversammlung des Apotheker-Vereins von Linke [2]) darauf hingewiesen worden wie in dieser Beziehung durch ständig geübte Kontrolle der Produzent sehr wohl gezwungen werden kann, auf die richtige Zusammensetzung seiner Präparate acht zu haben.

Während ehedem Sublimatpastillen mit nur 80—85% des Sollgehaltes an $HgCl_2$ die Regel bildeten, können dieselben jetzt zumeist vollprozentig genannt werden.

Das Verfahren gestaltet sich wie folgt:

Eine Pastille zu einem Gramm wird zu 100 ccm gelöst (bei Durchschnittsproben 5 Pastillen = 500 ccm). 20 ccm dieser Lösung läßt man unter Umschwenken zu einem Gemisch von 3 ccm der offizinellen Formaldehydlösung, 10 ccm Normallauge oder 3 ccm der offizinellen Kali- bezw. Natronlauge und etwa 20 ccm Wasser fließen. Nun erwärmt man 10 Minuten auf dem Wasserbade, läßt erkalten und säuert mit 10 ccm Eisessig resp. 30 ccm verdünnter Essigsäure an. Zu dem auf etwa 80—100 ccm verdünnten Gemische fügt man 25 ccm $^n/_{10}$ Jodlösung und verfährt dann weiterhin wie oben angegeben.

Sollverbrauch bei 1 g $HgCl_2$-Gehalt pro Pastille = 14,76 ccm $^n/_{10}$ J = 0,2 g $HgCl_2$ (0,01355 g $HgCl_2$ = 1 ccm $^n/_{10}$ J).

In dieser Weise untersucht, wurden an Jodlösung verbraucht 14,1 bis 14,2 ccm.

Bei der gravimetrischen Kontrollbestimmung lieferten 40 ccm Pastillenlösung 0,327—0,3286 g HgS = 0,3817—0,3835 g $HgCl_2$

Gravimetrisch gefunden 95,43—95,90% $HgCl_2$ des Sollgehaltes.

Titrimetrisch „ 95,5 —96,17 „ „ „ „

Die Anwendbarkeit des Verfahrens auf imprägnierte Watten etc. habe ich nicht untersucht. Ueber weitere Metallbestimmungen mit Anwendung von alkalischer Formaldehydlösung wird später berichtet werden.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 238, 298.

[2]) Apoth.-Ztg. 1903, No. 96, Beil.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

187. Ueber die Alkaloide einiger mydriatisch wirkender Solanaceen.

Von Ernst Schmidt.

(Eingegangen den 14. III. 1905.)

In den nachstehenden Zeilen sollen einige Beobachtungen niedergelegt werden, welche in den letzten Jahren von mir und von meinen Schülern über die Natur und die Verteilung der in einigen Solanaceen vorkommenden, mydriatisch wirkenden Alkaloide gemacht worden sind.

1. **Datura Metel.** Auf der Naturforscher-Versammlung in Cassel (1903) habe ich bereits kurz mitgeteilt[1]), daß es mir gelungen sei, die *Datura Metel* als eine typische Scopolaminpflanze, d. h. als eine Solanacee, die als Hauptalkaloid das Scopolamin als mydriatisch wirkenden Bestandteil produziert, zu charakterisieren. Diese Beobachtung war zunächst insofern von Interesse, als bisher das arzneilich angewendete Scopolamin im wesentlichen aus Scopoliawurzel, einer Droge, in welcher es sich nur als Nebenalkaloid, neben viel Hyoscyamin, vorfindet, dargestellt wird. Kleinere Mengen dieser Base werden z. Z. auch noch aus Hyoscyamussamen gewonnen, während andere Solanaceen dieses Alkaloid meist nur in so verschwindend kleiner Menge enthalten, daß dessen Isolierung für arzneiliche Zwecke von vornherein ausgeschlossen erscheint. Eine Ausnahme hiervon machen, soweit unsere derzeitigen Kenntnisse reichen, nur die Blüten von *Datura alba*, welche nach Browne 0,485, nach O. Hesse[2]) 0,51 % Scopolamin, von diesen Forschern „Hyoscin" genannt, enthalten. Der praktischen Verwendung dieses Materials zur Darstellung des Scopolamins steht jedoch vorläufig noch die Schwierigkeit der Beschaffung desselben in größerem Umfange entgegen.

Die für die erste, zunächst nur orientierende Untersuchung verwendeten Exemplare von *Datura Metel* waren auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Arthur Meyer im botanischen Garten zu Marburg kultiviert und mir als stattliche, ca. 1 m hohe Pflanzen zur Blütezeit freundlichst zur Prüfung überlassen worden. Nach dem Er-

[1]) Apoth.-Ztg. 1903, 685.
[2]) Annal. d. Chem. 303, 149.

gebnis dieser Vorprüfung ist die Kultur der *Datura Metel* im hiesigen botanischen Garten in den Jahren 1903 und 1904 in größerem Umfange fortgesetzt worden, so daß es hierdurch ermöglicht wurde, auch andere, an dieses reiche Scopolaminvorkommen sich anschließende Fragen ihrer Beantwortung entgegen zu führen. Es sei mir daher gestattet, Herrn Professor Arthur Meyer auch an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank auszusprechen für die freundliche Mitwirkung bei dem weiteren Verfolg dieser Untersuchungen.

Da die gleichzeitig im hiesigen botanischen Garten, neben *Datura Metel* kultivierte *Datura stramonium* nach erneuter Prüfung, ebenso, wie es früher bereits von mir und anderen für die wildwachsende Pflanze konstatiert war, im wesentlichen nur Hyoscyamin als Mydriatikum produziert, so ist von Herrn Professor Arthur Meyer versucht worden, *Datura Metel* als typische Scopolaminpflanze mit *Datura stramonium* als Hyoscyaminpflanze zu kreuzen, um hierdurch ev. einen Rückschlag bezüglich der Qualität der gebildeten Alkaloide nach der einen oder der anderen Richtung hin zu verfolgen. Ueber die Resultate dieses Teiles unserer Arbeit soll später berichtet werden. Zunächst mögen an dieser Stelle nur einige rein chemische Fragen erörtert werden, mit deren Bearbeitung ich Herrn Apotheker A. Kircher betraut hatte (s. nachstehende Abhandlung).

Die im vorstehenden erwähnte *Datura alba*, eine in China und Indien heimische, in Süd-Europa wegen ihrer kräftig riechenden Blüten kultivierten Solanacee enthält nach J. Shimoyama und F. Koshima[1]) in den Samen Hyoscyamin und wenig Atropin. Später konstatierte Peinemann[2]), daß der Alkaloidgehalt der Blätter, Wurzel und Samen von *Datura alba* wesentlich höher ist, als der in den entsprechenden Organen von *Datura stramonium*. Ueber die Natur dieser Alkaloide macht Peinemann keine bestimmten Angaben.

Da nach F. Browne und O. Hesse, wie bereits erwähnt, in den Blüten von *Datura alba* nur Scopolamin (von Hesse als Hyoscin bezeichnet) vorhanden ist, so ist die Qualität der von dieser Pflanze produzierten Alkaloide in den verschiedenen Organen derselben eine durchaus verschiedene. Bei dieser Sachlage mußte sich, die Richtigkeit der vorliegenden Literaturangaben vorausgesetzt, die Frage aufdrängen, wie in dieser Beziehung die Verhältnisse bei *Datura Metel* liegen, welche mir in ihren krautartigen Teilen als Mydriatikum im wesentlichen nur Scopolamin lieferte. Die bezüglichen Untersuchungen von Herrn A. Kircher haben gelehrt, daß *Datura Metel* in den verschiedenen

[1]) Apoth.-Ztg. 1892, 458.
[2]) Handelsbericht von Gehe & Co. 1896.

Organen, wie Samen, Kelche und junge Fruchtknoten, Blumenkrone und Staubgefäße, Blätter und unreife Früchte, sowie Stengel und Wurzel, qualitativ die gleichen Alkaloide, und zwar im wesentlichen nur Scopolamin enthält. Die Blätter dieser Pflanze enthielten im völlig getrockneten Zustande im Mittel 0,55, die Samen 0,5% Alkaloid, berechnet auf Scopolamin.

Das in Gestalt seines Golddoppelsalzes und seines Hydrobromids untersuchte Scopolamin erwies sich als reines — Scopolamin. Das Hydrobromid zeigte das gleiche Drehungsvermögen wie das, welches ich früher aus Hyoscyamussamen und aus frischer Scopoliawurzel isolierte[1]); dasselbe stimmte ferner überein mit dem Hydrobromid der von O. Hesse (l. c.) aus den Blüten von *Datura alba* dargestellten, als „Hyoscin" bezeichneten Base.

Die Auffindung einer leicht in beliebiger Menge, und zwar in stattlichen Exemplaren kultivierbaren Pflanze, welche in ihren krautartigen Teilen als Hauptalkaloid reines — Scopolamin in beträchtlicher Menge enthält, erscheint mir, wie ich bereits im vorstehenden angedeutet habe, für die Gewinnung dieser Base von praktischer Bedeutung zu sein. Es dürfte dies umsomehr der Fall sein, als es sich hier um ein Vorkommen von reinem — Scopolamin handelt, welches nach den neuesten Untersuchungen von R. Kobert-Rostock[2]) dem Augenarzte zur ausschließlichen Benutzung dringend empfohlen wird.

Obschon das inaktive Scopolamin, welches in den käuflichen, besonders aus Scopoliawurzeln dargestellten Präparaten, neben — Scopolamin, in wechselnder Menge enthalten ist, nach R. Kobert sich pharmakologisch bei Tieren ganz ähnlich, wie aktives Scopolamin verhält, so daß eine Beimischung desselben zum aktiven Scopolaminhydrobromid des Arzneibuches keinen Schaden bringen würde, so hat sich jedoch nach L. Lewin und H. Guillery[3]) gezeigt, daß derartige Präparate, wenigstens einzelner Fabriken, unter Umständen Reizerscheinungen am Auge, psychische Exzitation und Krämpfe hervorrufen. Diese unliebsamen Nebenwirkungen, welche reine Scopolaminpräparate nicht hervorrufen, sind nach R. Kobert auf eine Beimischung von einer anderen, optisch inaktiven, jedoch pharmakologisch sehr wirksamen, toxischen Substanz zurückzuführen. Eine solche höchst bedenkliche, chemisch nur sehr schwierig festzustellende Verunreinigung würde bei arzneilicher Benutzung eines reinen — Scopolaminhydrobromids von normalem Drehungsvermögen ausgeschlossen sein.

---

[1]) Dieses Archiv 1898, 53.

[2]) Vortrag im Rostocker Aerzteverein 1904.

[3]) Wirkungen von Arzneimitteln auf das Auge 1905.

2. **Datura arborea.** Diese, mehr den Charakter eines Holzgewächses tragende Daturaart stand uns nur in einem, jedoch sehr großem, blühendem Exemplare, welches dem hiesigen botanischen Garten entstammte, zur Verfügung. Hiervon gelangten Blüten, Blätter, Stamm und Wurzel gesondert zur Untersuchung. Auch diese Daturaart enthält in allen zur Prüfung gelangten Teilen als Hauptalkaloid das Scopolamin, jedoch ließ sich hier überall auch die Gegenwart von Hyoscyamin als Nebenalkaloid nachweisen.

3. **Datura quercifolia.** Diese, ebenfalls im botanischen Garten zu Marburg kultivierte Daturaart wurde auch zur Blütezeit gesammelt. Zur Untersuchung gelangten Blätter und unreife Früchte, Samen, Stengel und Wurzel. Der Alkaloidgehalt dieser Solanacee war nach den Untersuchungen von Herrn A. Kircher geringer als der der *Datura Metel:* Blätter 0,4, Samen 0,28%, berechnet auf Scopolamin. Bezüglich der Qualität der mydriatisch wirkenden Basen steht *Datura quercifolia* in der Mitte zwischen *Datura Metel* und *Datura stramonium*, indem Scopolamin und Hyoscyamin in etwa gleicher Menge isoliert werden konnten; in den Samen prävalierte sogar das Hyoscyamin.

4. **Datura stramonium.** Wie bereits erwähnt, gelangte diese Daturaart im kultivierten Zustande zunächst lediglich nur als Vergleichsobjekt zur chemischen Untersuchung; als Mydriatikum ergab sich hierbei im wesentlichen nur Hyoscyamin. Im Anschluß hieran sind jedoch alsdann von Herrn A. Kircher und von Herrn J. Feldhaus weiter auch Untersuchungen über die quantitative Verteilung dieses Alkaloids in den verschiedenen Organen, zum Teil unter Veränderung der biologischen und physiologischen Lebensbedingungen der Pflanze, zur Ausführung gebracht (s. die nachstehenden Arbeiten).

5. **Atropa Belladonna.** Im Jahre 1890 hat Herr W. Schütte[1]) auf meine Veranlassung Versuche über die Qualität und Quantität der in der Belladonnawurzel enthaltenen Mydriatika angestellt. Es wurde dabei konstatiert, daß frische jüngere Belladonnawurzel nur Hyoscyamin, frische ältere Belladonnawurzel, neben Hyoscyamin, auch Atropin, wenn auch in geringer Menge, präexistierend enthält. Letztere Beobachtung ist von O. Hesse[2]) nur zum Teil bestätigt worden; der Gehalt der Belladonna an Atropin soll nach Ansicht dieses Forschers großen Schwankungen unterworfen sein.

[1]) Dieses Archiv 1891, 492.
[2]) Annal. d. Chem. 261, 106.

Die Quantität der Alkaloide erwies sich nach den Beobachtungen von W. Schütte sowohl für die jüngeren, als auch für die älteren Belladonnawurzeln im Frühjahr wesentlich geringer, als im Sommer und im Herbst.

In den Belladonnablättern fand ich[1]) später für wildwachsende im Mittel 0,4, für kultivierte im Mittel 0,26% Alkaloid, in beiden Fällen im wesentlichen aus Hyoscyamin bestehend. O. Hesse (l. c.) fand im Kraut der kultivierten Belladonna fast ausschließlich Atropin; etwas weniger rein wurde von ihm letztere Base aus den Blättern der wild gewachsenen Pflanze isoliert.

Auch aus den unreifen, vollständig grünen Belladonnafrüchten konnte W. Schütte nur Hyoscyamin isolieren, wogegen die vollständig reifen, schwarzen Früchte unter den gleichen Versuchsbedingungen damals nur Atropin lieferten. Diese Früchte waren je am Hangenstein bei Lollar auf Basaltformation gesammelt worden.

Dieses auffällige Resultat hat mich in den Jahren 1901 und 1902 veranlaßt, Belladonnafrüchte der gleichen Provenienz einer erneuten Untersuchung zu unterziehen, bei welcher sowohl unreife, als auch reife Früchte, jedoch im wesentlichen nur Hyoscyamin lieferten. Das gleiche Resultat ergab die Untersuchung von Belladonnafrüchten, welche ich in der Nähe von Gersfeld (Rhön) in denselben Jahren gesammelt hatte.

Zur Isolierung der betreffenden Alkaloide wurden die betreffenden Organe der Belladonna im grob gepulverten Zustande mit Alkohol, der mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert war, erschöpft, die von Alkohol befreiten und mit etwas salzsäurehaltigem Wasser verdünnten Auszüge hierauf filtriert und, nach Zusatz von Natriumbikarbonat im Ueberschuß, häufig mit Aether-Chloroform ausgeschüttelt. Diesen Aether-Chloroformlösungen wurde alsdann das aufgenommene Alkaloid durch Schütteln mit schwach salzsäurehaltigem Wasser wieder entzogen. Die letzten Reste der Alkaloide, welche in den derartig ausgeschüttelten Extrakten noch verblieben, wurden in der Weise isoliert, daß das Extrakt zunächst mit viel Aether-Chloroform übergossen, dann mit Kaliumkarbonatlösung versetzt und hierauf das Gemisch sofort kräftig geschüttelt wurde. Der Aether-Chloroformauszug wurde alsdann nach der rasch erfolgenden Klärung von der alkalischen Flüssigkeit getrennt und schließlich ebenfalls mit schwach salzsäurehaltigem Wasser von Alkaloid befreit.

Die aus dem alkoholischen Auszuge einzelner Pflanzenteile nach dem Abdestillieren des Alkohols und dem Verdünnen des Destillations-

[1]) Apoth.-Ztg. 1900, 14.

rückstandes mit salzsäurehaltigem Wasser ausgeschiedenen harzartigen Produkte wurden zur Entfernung der davon noch eingeschlossenen Alkaloide entweder möglichst fein in salzsäurehaltigem Wasser suspendiert und dieses Gemisch dann gelinde erwärmt, oder in einem erwärmten Gemisch von Chloroform und Petroleumäther verteilt und dieses Liquidum dann mit salzsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt.

Die Identifizierung der isolierten Alkaloide erfolgte mit Hilfe ihrer charakteristischen Golddoppelsalze. In allen Fällen resultierten im wesentlichen nur glänzende, bei 160—161° schmelzende Blättchen mit einem Goldgehalt von 31,34, 31,21, bez. 31,27%; berechnet für Hyoscyamingoldchlorid 31,24%. Die letzten Mutterlaugen obiger Golddoppelsalze lieferten allerdings auch geringe Mengen von Atropingoldchlorid (Schmp. 134°), sowie von öligen, sehr schwer krystallisierbaren Aurichloriden, jedoch ist das Auftreten derartiger unwesentlicher, vielleicht nur zum Teil präexistierender Nebenprodukte auch bei typischen Hyoscyaminpflanzen zu beobachten.

Die von mir untersuchten Belladonnafrüchte enthielten, nachdem sie über Aetzkalk bis zur Gewichtskonstanz getrocknet waren, im reifen Zustande: 0,476, im unreifen Zustande 0,884% Alkaloid, berechnet als Hyoscyamin.

Reife Belladonnafrüchte, welche 1904 im Habichtswalde bei Cassel, am Stempel bei Marburg und (kultiviert) im botanischen Garten zu Marburg gesammelt wurden, zeigten bei der Untersuchung, die Herr A. Kircher[1]) auf meine Veranlassung ausführte, das gleiche Verhalten, wie die oben erwähnten Früchte anderer Standorte. Auch hier resultierte als Mydriatikum im wesentlichen nur Hyoscyamin.

Kelche mit jungen Fruchtknoten der Belladonna enthielten, bis zur Gewichtskonstanz über Aetzkalk getrocknet, 0,797% Alkaloid, berechnet auf Hyoscyamin, woraus dasselbe bei näherer Prüfung im wesentlichen bestand.

Reife Belladonnasamen des Handels ergaben einen Alkaloidgehalt von 0,831%. Auch aus diesem Untersuchungsmaterial konnte ich im wesentlichen nur Hyoscyamin isolieren. Zur Verarbeitung gelangte, ebenso wie bei den anderen Organen der Belladonnapflanze, 1 kg.

Da die Blüten von *Datura alba* nach den vorliegenden Literaturangaben, im Gegensatz zu den übrigen Organen dieser Pflanze, nur Scopolamin enthalten (vgl. S. 304), so erschien es nicht ohne Interesse, auch die bisher nicht untersuchten Blüten der Belladonna nach dieser Richtung hin einer Prüfung zu unterziehen. Herr A. Kircher (l. c.) hat diese Lücke auf meine Veranlassung ausgefüllt.

[1]) Inauguraldissertation Marburg 1905.

Die Blumenkrone der wild wachsenden Belladonna ergab im Mittel einen Alkaloidgehalt von 0,39%, berechnet auf Hyoscyamin. Die weitere Untersuchung dieses Alkaloids ergab nur Hyoscyamin. Das betreffende Golddoppelsalz bildete glänzende, bei 160—161° schmelzende Blättchen; Goldgehalt 31,08%. Scopolamin konnte in dem vorliegenden Material (300 g Trockensubstanz) nicht nachgewiesen werden.

Nach diesen Beobachtungen enthält die *Atropa Belladonna* in allen ihren Organen als Mydriatikum im wesentlichen nur Hyoscyamin. Ob die hiervon abweichenden Resultate, welche W. Schütte bei der Untersuchung der reifen Früchte und O. Hesse bei den Blättern der Belladonna erzielte, auf besondere Vegetationsbedingungen zurückzuführen sind, mag dahingestellt bleiben.

---

188. Ueber die mydriatisch wirkenden Alkaloide einiger Daturaarten.

Von Dr. Adolph Kircher.

I. Datura Metel.

Von den morphologischen Eigentümlichkeiten[1]) der *Datura Metel*, des weichhaarigen Stechapfels, ist zunächst die, besonders dem Stengel und den Blättern zukommende, weiche Behaarung zu erwähnen. Der Stengel dieses ziemlich hohen, einjährigen Krautes ist stielrund, oft verzweigt und trägt die ungleich herzförmig, schwach buchtig gezähnten Blätter.

Die trichterförmigen Blüten sind in der Knospenlage gelblich weiß gefärbt, voll aufgeblüht sind sie etwas größer als bei Datura Stramonium und zeichnen sich durch eine schön weiße Farbe aus. Wie die Blüten von Datura Stramonium und Datura quercifolia stehen sie aufrecht, zum Unterschiede von denen der Datura arborea, wie wir später sehen werden. Abends entwickeln die Metelblüten einen angenehmen Geruch.

---

[1]) Winkler, Real-Lexikon. Wittstein, Pharmakognosie des Pflanzenreiches.

Die kugeligen, hängenden Kapseln, von der Größe der Roßkastanie, sind dicht mit kurzen Stacheln besetzt. In ihnen finden sich die in einigen Pharmakopöen aufgeführten *Semina nucis Metellae*, die eine nierenförmige Gestalt und ockergelbe Farbe besitzen. Wie alle Datura-Species wirkt auch diese stark toxisch.

Quantitative Bestimmung der Alkaloide.

Den Alkaloidgehalt der Blätter und der Samen von Datura Metel ermittelte ich nach dem von E. Schmidt modifizierten Keller'schen Verfahren.

Von den getrockneten und feingepulverten Pflanzenteilen übergoß ich zu diesem Zweck etwa 10 g einer gutgemischten Durchschnittsprobe in einer Flasche zunächst mit 90 g Aether und 30 g Chloroform. Dieser Mischung fügte ich nach dem Durchschütteln 10 ccm 10%ige Natronlauge hinzu. Nach zweistündigem Schütteln im Schüttelapparate ließ ich das Pflanzenpulver sich völlig absetzen, goß die überstehende, klare, meist tief grün gefärbte, ätherische Lösung in eine trockene Glasstöpselflasche und versetzte sie mit etwas Magnesiumoxyd. Nach völliger Klärung filtrierte ich von dieser ätherischen Flüssigkeit 60 g möglichst schnell durch ein Faltenfilter in ein Rundkölbchen, destillierte im Soxhletschen Extraktionsapparate auf die Hälfte ab, um Ammoniak etc. zu entfernen, und schüttelte diese mit reinem Aether verdünnte und nachgespülte Alkaloidlösung mit 25 ccm, bezüglich 20 ccm $^1/_{100}$ N.-Salzsäure in einem Scheidetrichter aus.

Der Zusatz von Magnesiumoxyd erwies sich in sofern als sehr wirksam, als sich infolgedessen die salzsaure Lösung der Alkaloide völlig farblos von der dunkelgrün gefärbten ätherischen Flüssigkeit bei der weiteren Behandlung trennte. Feldhaus macht bereits in seiner Inaugural-Dissertation Marburg 1903 auf die Zweckmäßigkeit des Zusatzes von Magnesiumoxyd und wenigen Tropfen Wasser aufmerksam. Dieser Wasserzusatz hat sich bei meinen Untersuchungen als entbehrlich erwiesen.

Die salzsaure Alkaloidlösung filtrierte ich nach vollständiger Klärung aus dem Scheidetrichter durch ein kleines, angefeuchtetes Filter in eine Merck'sche Wasserstoffsuperoxydflasche, die sich durch Form und Beschaffenheit des Glases zur Titration der Alkaloide als sehr zweckmäßig erwiesen hat, und schüttelte die ätherische Flüssigkeit noch dreimal mit je 15 ccm Wasser aus. Auch diese Waschflüssigkeit gab ich durch obiges Filter und wusch dieses mit kleinen Mengen Wassers solange nach, bis die vereinigte salzsaure Lösung etwa 100 ccm betrug. Nach dem Hinzufügen einer 1 cm hohen Aetherschicht und von fünf Tropfen einer frischbereiteten alkoholischen Jodeosinlösung (1 : 500) titrierte ich mit $^1/_{100}$ N.-Kalilauge den Ueberschuß der Salzsäure zurück, bis nach jedesmaligem Umschütteln die farblose, wässerige Schicht eine blaßrote Farbe angenommen hatte.

Die Alkaloidbestimmungen führte ich mit je zwei Durchschnittsproben unter völlig gleichen Bedingungen aus, um mich von der Richtigkeit der Resultate zu überzeugen.

Auf Alkaloidgehalt untersuchte Organe der Datura Metel	Proben	Gesamt-Menge des Materiales, welche den 120 g Aether-Lösung entsprechen in g	Menge des wirklich angewendeten Materiales: 60 g Aether-Lösung in g	Zugesetzte Menge der $^1/_{100}$ N.-Salzsäure in ccm	Zur Rücktitration verbrauchte Menge der $^1/_{100}$ N.-Kalilauge in ccm	Menge der durch die Alkaloide gebundenen $^1/_{100}$ N.-Salzsäure in ccm	Menge der Alkaloide berechnet auf Hyoscyamin [1 ccm $^1/_{100}$ N.-Salzsäure = 0,002889 g Hyoscyamin] in g	Prozent-Gehalt an Alkaloiden	Prozent-Gehalt an Alkaloiden im Mittel
Blätter	I	9,9812	4,9901	25	15,9	9,1	0,026299	0,5270	0,5269
	II	9,9834	4,9917	25	15,9	9,1	0,026299	0,5268	
Samen	I	10,0472	5,0236	20	11,6	8,40	0,024276	0,4832	0,4829
	II	10,1186	5,0593	20	11,55	8,45	0,024420	0,4826	

Darstellung der Alkaloide.

Zur Orientierung über die Natur der betreffenden Alkaloide wurden von den einzelnen Teilen der *Datura Metel* zunächst folgende Mengen in Angriff genommen, nachdem sie zuvor bei einer 75° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet und dann grob gepulvert worden waren.

Samen	1000 g
Kelche und junge Fruchtknoten . .	100 „
Blumenkronen und Staubgefäße . .	125 „
Blätter und unreife Früchte	1500 „
Stengel und Wurzel	1300 „.

Diese einzelnen Pflanzenteile wurden getrennt mit Alkohol von 90 Vol.-pCt., der mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure angesäuert war, übergossen und in gut verschlossenen Glasgefäßen 14 Tage bei etwa 20—25° der Extraktion überlassen. Die stark gefärbten alkoholischen Auszüge wurden alsdann abgepreßt und die Rückstände noch viermal mit neuen Mengen obiger Extraktionsflüssigkeit übergossen. Die in Zwischenräumen von 8 zu 8 Tagen gesammelten Flüssigkeiten wurden mit dem ersten Auszuge vereinigt. Der Alkohol wurde nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure nach und nach bei 80° soweit abdestilliert, bis harzige Produkte sich auszuscheiden begannen. Die letzten Reste des Alkohols wurden in einer flachen Porzellanschale bei möglichst niedriger Temperatur abgedunstet.

Den Rückstand schüttelte ich hierauf zunächst wiederholt mit Petroläther aus, um einen Teil der harzigen Produkte und namentlich bei den Samen alles Fett zu entfernen. Bei ruhigem Stehen schieden sich aus der dunkelgefärbten, salzsauren Flüssigkeit weitere reichliche Mengen von harzigen Substanzen aus.

Bevor ich diese salzsauren Flüssigkeiten weiter verarbeitete, unterzog ich die ausgeschiedenen harzigen Produkte einer besonderen Behandlung, da

ich bei einer anderen Gelegenheit beobachtet hatte, daß ziemlich beträchtliche Mengen an Alkaloid durch sie eingeschlossen werden. Nach den bei der Untersuchung von *Hyoscyamus niger* gemachten Erfahrungen behandelte ich die Ausscheidungen, die namentlich in den Auszügen der Blätter von *Datura Metel* auftraten, zur Isolierung der darin noch enthaltenen Alkaloide mit kleinen Mengen auf 50° erwärmten, schwach salzsäurehaltigen Wassers unter jedesmaligem kräftigem Schütteln, bis einige Tropfen dieser Flüssigkeit mit einem Tropfen Wismutjodidjodkalium keine Reaktion mehr gaben.

Da in dem alkoholischen Auszug besonders der Blätter von Datura Metel viel harzige Produkte in Lösung gegangen waren, die sich bei der weiteren Verarbeitung in reichlicher Weise wieder abschieden, so unterzog ich hier die wässerigen, schwach salzsäurehaltigen Flüssigkeiten einer gesonderten Untersuchung, während ich bei den anderen Materialien die Auszüge der Harze mit der zuvor von diesen abgegossenen Flüssigkeit vereinigte. Die einzelnen Rohalkaloidlösungen wurden hierauf je mit zerriebenem Natriumbikarbonat alkalisiert, und dann zunächst fünfmal mit Aether, hierauf mit einem Gemisch aus einem Teil Chloroform und drei Teilen Aether und schließlich mit reinem Choroform ausgeschüttelt.

Die schwach alkalische Flüssigkeit, die noch eine beträchtliche Menge der Pflanzenbasen enthielt — eine Probe derselben lieferte nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Wismutjodidjodkalium eine starke Reaktion — versetzte ich alsdann mit Pottaschelösung bis zur stark alkalischen Reaktion und schüttelte diese Flüssigkeit hierauf sofort zunächst mit Aether-Chloroform, alsdann mit Chloroform aus. Hierbei wurde Sorge getragen, daß die Alkaloide möglichst rasch aus der mit Kaliumkarbonat versetzten Flüssigkeit entfernt wurden.

Diese Ausschüttelungen mit Aether, Aether-Chloroform und Chloroform wurden nur bei Auszügen der Blätter und Stengel, bezüglich der Wurzel von *Datura Metel* ausgeführt. Die Auszüge der anderen Pflanzenteile wurden zwar ebenfalls zuerst mit Natriumbikarbonat und dann mit Kaliumkarbonat alkalisiert, jedoch nur fünfmal mit obigem Chloroform-Aethergemisch behandelt. Von diesen Aether- bezüglich Chloroformlösungen der freien Pflanzenbasen wurden die Lösungsmittel in gewogenen, etwa 50 ccm fassenden Rundkölbchen nach und nach bei möglichst niedriger Temperatur abdestilliert, die Kölbchen im Aetzkalkexsiccator getrocknet und alsdann gewogen.

Den Rückstand löste ich in wenig absolutem Alkohol, fügte dann schwach salzsäurehaltiges Wasser hinzu und ließ absetzen. Die fast klare Lösung der salzsauren Alkaloide wurde, da sie in den meisten Fällen durch einen Gehalt an reduzierenden Substanzen die Abscheidung von Alkaloidgoldsalzen erschwerte, von neuem mit Natriumbikarbonat alkalisiert, dann wieder mit Aether-Chloroformgemisch und dieses mit kleinen Mengen schwach salzsäurehaltigem Wasser bis zur Erschöpfung ausgeschüttelt.

In einigen Fällen mußte letztere Operation wiederholt werden, in anderen Fällen wurde Goldchloridchlorwasserstoff im Ueberschuß zugesetzt, und alsdann das Gold, nach gelindem Erwärmen der Mischung, mit Schwefelwasserstoff wieder ausgefällt. Beim Ausscheiden des Schwefelgoldes wurden die färbenden und reduzierend wirkenden Substanzen mit niedergerissen,

sodaß nach dem Filtrieren und Entfernen des Schwefelwasserstoffes durch Kohlensäureanhydrid eine klare, farblose Flüssigkeit resultierte.

Aus diesen Lösungen wurden die Alkaloide mit Goldchloridchlorwasserstoff fraktioniert gefällt, die einzelnen Fraktionen gesammelt, im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet und von kleinen Proben derselben die Schmelzpunkte bestimmt. Die Golddoppelsalze mit annähernd gleichem Schmelzpunkt wurden hierauf vereinigt und aus heißem, schwach salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert.

Das Ergebnis dieser Operation ist im folgenden zusammengestellt.

Blätter und junge Früchte: 1500 g Material.

A. Mit Natriumbikarbonat alkalisierter Auszug.

I. Aether-Lösung, Rückstand 1,2 g.

a) Fraktion I kalt gefällt mit $AuCl_3$ 0,31 g, Schmp. 198°.

b) Fraktion II kalt gefällt mit überschüssigem $AuCl_3$ 0,41 g, Schmp. 198°.

II. Aether-Cloroform-Lösung, Rückstand 0,7 g.

a) Fraktion I } gefällt wie bei I. 0,2 g, Schmp. 198°
b) Fraktion II } 0,31 g, Schmp. 198°.

III. Chloroform-Lösung, Rückstand 0,8 g.

a) Fraktion I } gefällt wie bei I. 0,4 g, Schmp. 198°
b) Fraktion II } 0,13 g, Schmp. 185°.

IV. Aether-Chloroform-Lösung aus der Waschflüssigkeit der harzigen Substanzen.

a) Fraktion I } gefällt wie bei I. 0,9990 g, Schmp. 198°
b) Fraktion II } 0,1800 g, Schmp. 185°.

Die Fällungen mit gleichem Schmelzpunkte wurden vereinigt und aus wenig heißem, salzsäurehaltigem Wasser einige Male, unter Zusatz einiger Tropfen Goldchloridwasserstoff, umkrystallisiert.

Die Fraktionen vom Schmp. 198° lieferten schwerlösliche, verhältnismäßig große, schön ausgebildete, glänzende Krystalle von eigentümlich eingesägtem Rande, die sich bei eingehender Betrachtung als völlig gleichartig erwiesen. Bei 208—210° trat konstant Schmelzen unter lebhaftem Aufschäumen ein.

0,1620 g dieses lufttrockenen Golddoppelsalzes verloren bei 100° nichts an Gewicht und lieferten nach dem Glühen 0,0496 g = 30,61% Gold.

Auch die Fraktionen mit Schmp. 185° gaben beim langsamen Erkalten der heißen Lösung zunächst dieselbe Krystallisation. Nach völligem Erkalten und teilweise erfolgter Verdunstung der Mutterlauge

setzten sich an den Wandungen und am Boden der Krystallisierschale glänzende Blättchen ab, die nach erneutem Umkrystallisieren konstant bei 162° ohne Aufschäumen schmolzen. Eine weitere Menge dieses Goldsalzes erhielt ich aus der Mutterlauge der obigen ersten Fraktionen, nachdem sich aus denselben zunächst noch das Goldsalz vom Schmp. 208° in kleiner Menge abgeschieden hatte. Doch war die Ausbeute an Golddoppelsalz vom Schmp. 162° auch hier so gering, daß eine exakte Goldbestimmung nicht ausführbar war. In der Form, dem Schmelzpunkt und den Löslichkeitsverhältnissen stimmte dieses Goldsalz mit dem aus den Blättern von *Datura Stramonium* gewonnenen Hyoscyamingoldchlorid völlig überein, während die zuerst erhaltenen Krystalle vom Schmp. 208—210° in dem Goldgehalt und in dem Gesamtverhalten — die Formel $[C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3]$ verlangt 30,57% Gold — sich mit Scopolamingoldchlorid als identisch erwies[1]).

B. Mit Kaliumkarbonat alkalisierter Auszug.

V. Aether-Chloroformlösung, Rückstand 1 g.

VI. Chloroformlösung, Rückstand 2 g.

In den Lösungen des Inhaltes beider Kölbchen entstand auf Zusatz von Goldchloridchlorwasserstoff zunächst keine Trübung, erst nach langsamer Verdunstung bis auf ein kleines Volumen erfolgte eine ölige Ausscheidung, welche nach öfterem Lösen in verdünntem Alkohol und Abdampfen dieses Lösungsmittels bei gewöhnlicher Temperatur kleine Mengen von Atropingoldchlorid, sowie amorphe, bisher nicht näher charakterisierte Golddoppelsalze lieferte.

Samen: 1000 g Ausgangsmaterial.

A. Mit Natriumbikarbonat alkalisierter Auszug.

Aether-Chloroformlösung, Rückstand 4,5 g.

a) Fraktion I. Typische Scopolamingoldchloridkrystalle, Schmp. 208°.

b) Fraktion II. Typische Hyoscyamingoldchloridkrystalle, Schmp. 161—162°.

B. Mit Kaliumkarbonat alkalisierter Auszug.

Aether-Chloroformlösung, Rückstand 0,5 g.

Dieser Auszug lieferte hauptsächlich Hyoscyamingoldchlorid und in den letzten Mutterlaugen ölige Tropfen, welche auch nach öfterem Lösen in verdünntem Alkohol und Verdunsten dieser Lösung bisher nicht in krystallinische Form übergeführt werden konnten.

[1]) Arch. d. Pharm. 1892, S. 210.

Kelche und Fruchtknoten: 100 g Material.

A. Mit Natriumbikarbonat alkalisierter Auszug.

Aether-Chloroformlösung, Rückstand 1,2 g.

Nach öfterer Umkrystallisation der mit Goldchlorid im Ueberschuß kalt gefällten Golddoppelsalze resultierte im wesentlichen Scopolamingoldchlorid vom Schmp. 208°.

B. Mit Kaliumkarbonat alkalisierter Auszug.

Aether-Chloroformlösung, Rückstand 0,3 g.

Auf Zusatz von Goldlösung trat keine Trübung, bezüglich Ausscheidung ein. Nach fast völligem Verdunsten der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhielt ich einige ölige Tropfen, die nicht in krystallisierte Form übergeführt werden konnten.

Blumenkronen und Staubgefäße: 125 g Material.

Die Auszüge dieser Pflanzenteile wurden in gleicher Weise, wie die der übrigen Organe gewonnen und auf Golddoppelsalze verarbeitet. Sie ergaben im wesentlichen Scopolamingoldchlorid neben kleinen Mengen eines amorphen Goldsalzes von öliger Beschaffenheit.

Stengel und Wurzel: 1300 g Ausgangsmaterial.

Die Verarbeitung dieser Organe der *Datura Metel* geschah in derselben Weise, wie es bereits für die Blätter angeführt ist. Da jedoch hier verhältnismäßig wenig harzige Produkte auftraten, so vereinigte ich die Auszüge derselben direkt mit dem Hauptauszuge, alkalisierte dann zunächst mit Natriumbikarbonat und, nach systematischem Ausschütteln mit den oben erörterten Lösungsmitteln, hierauf mit Kaliumkarbonat, um schließlich durch Ausschütteln mit Aether-Chloroform und dann mit Chloroform noch die letzten Reste vorhandener Pflanzenbasen zu isolieren.

Aus dem mit Natriumbikarbonat alkalisiertem Anteil resultierte als Mydriatikum im wesentlichen nur Scopolamin. Dasselbe wurde durch Ueberführung in das Golddoppelsalz und in das Hydrobromid identifiziert.

Die Ausschüttelungen, welche nach dem Alkalisieren mit Kaliumkarbonat noch erhalten wurden, lieferten, nach Ueberführung in das Hydrochlorid auf Zusatz von Goldchlorid nur eine Trübung, die bei vorsichtigem Erwärmen wieder verschwand. Beim freiwilligen Verdunsten schieden sich auch hier die bereits mehrfach erwähnten öligen Tropfen aus.

Die Mutterlaugen, bei denen durch die Bildung dieser öligen Goldsalze ein Gehalt an Atropingoldchlorid anzunehmen war, wurden

vereinigt und längere Zeit der Winterkälte ausgesetzt. Es entstanden allmählich kleine, warzenförmige, mattgelbe Krystallvereinigungen, die im Exsiccator getrocknet bei 139—140° schmolzen. Die Art der Ausscheidung dieses Goldsalzes, das allmähliche Uebergehen aus dem öligen in den festen Zustand, sowie der Schmelzpunkt desselben — das reine Atropingoldchlorid schmilzt bei 134° — weisen darauf hin, daß hier zum großen Teil Atropin mit wenig Hyoscyamin vorlag. Ob dieses Atropin nun als solches bereits in der Pflanze enthalten war, oder ob das Hyoscyamin bei der Darstellung eine teilweise molekulare Umlagerung in Atropin erfahren hatte, konnte mit Sicherheit nicht entschieden werden.

Nachdem so die Gegenwart von Scopolamin als Hauptalkaloid in allen Teilen der Pflanze nachgewiesen war, erübrigte es noch festzustellen, ob dasselbe hier in normal drehender Form vorlag, oder ob *Datura Metel* ein Gemisch von optisch aktivem und inaktivem Scopolamin produziert. Im Sommer 1903 war *Datura Metel* von neuem im hiesigen botanischen Garten angebaut worden, so daß mir eine größere Menge getrockneten und grob gepulverten Materiales zur Verfügung stand.

7,5 kg der getrockneten und grob gepulverten ganzen Pflanze wurden zu diesem Zwecke in einem geräumigen Extraktionsapparate mit 90%igem Alkohol erschöpft. Das nach dem Abdestillieren des Alkohols zurückbleibende Extrakt wurde in der Weise, wie es bereits im vorstehenden erörtert ist, weiter behandelt. Auch hier wurden die auftretenden harzigen Ausscheidungsprodukte zur Gewinnung der durch sie zurückgehaltenen Alkaloidmengen berücksichtigt. Die zunächst mit Natriumbikarbonat alkalisch gemachten Flüssigkeiten wurden mit genügenden Mengen Aether-Chloroform, diese Lösungen wieder mit kleinen Mengen schwach salzsäurehaltigen Wassers ausgeschüttelt und diese Operationen so oft wiederholt, bis kein Alkaloid mehr in Lösung ging. Die auf diese Weise erhaltene, fast farblose salzsaure Lösung der Alkaloide wurde bei mäßiger Wärme konzentriert, hierauf nochmals mit Natriumbikarbonat alkalisch gemacht und dann von neuem mit Aether-Chloroform ausgeschüttelt. Die freien Alkaloide wurden schließlich durch Behandeln der Aether-Chloroformlösung mit kleinen Mengen sehr verdünnter Bromwasserstoffsäure als Hydrobromide nach und nach in Lösung gebracht und die schwach saure Flüssigkeit vorsichtig durch Eindunsten konzentriert. Nach zweitägigem Stehen im Vakuumexsiccator hatten sich dann reichliche Mengen von gelblichen Krystallen abgeschieden.

Nach dem Umkrystallisieren dieser Krystalle, unter Zuhilfenahme von sehr wenig frisch ausgeglühter Tierkohle, erhielt ich völlig farblose, schön ausgebildete, rhombische Tafeln von der typischen Form des Scopolaminhydrobromids. Einige gut ausgebildete Einzelkrystalle hatten die Länge von 1,8 cm, Breite von 0,9 cm und Dicke von 0,3 cm. Der Schmelzpunkt dieses, bei 100° getrockneten Salzes lag zwischen

185—191°. Bei 185° begann die Masse zusammenzulaufen und bei 194° war dieselbe völlig geschmolzen.

Die Analyse dieses Hydrobromids lieferte folgende Daten:

0,4160 g verloren über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet 0,0510 g. Bei 100° fand kein Gewichtsverlust mehr statt.

An Krystallwasser gefunden:	Berechnet für $[C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HBr + 3H_2O]$:
12,25	12,32%.

0,2982 g des bei 100° getrockneten Salzes ergaben 0,1470 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für $[C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HBr + 3H_2O]$:
Br 20,95	20,84%.

2,5020 g wasserfreien Salzes löste ich in 35,6514 g Wasser und ermittelte bei 15,8° unter Anwendung von $l = 2$, $p = 6{,}4978$, $d = 1{,}0216$ im Halbschattenapparat von Schmidt & Haensch eine Ablenkung von $-3{,}475°$. Die spezifische Drehung ergibt sich somit als:

$$[\alpha]_D = -25°\,52'.$$

A. Partheil hatte bei einer, unter denselben Verhältnissen hergestellten Lösung des Scopolaminhydrobromids die spezifische Drehung festgestellt als

$$[\alpha]_D = -25°\,43'.$$

1 g des so erhaltenen bromwasserstoffsauren Salzes verwandelte ich mittelst Chlorsilber in das salzsaure und versetzte die erwärmte, mit verdünnter Salzsäure angesäuerte, Lösung derselben mit Goldchlorid. Beim Erkalten der Flüssigkeit erhielt ich die typischen, bereits näher beschriebenen Krystalle des Scopolamingoldchlorids, die bei 208—209° unter Aufschäumen schmolzen.

0,2840 g derselben verloren bei 100° nichts an Gewicht und lieferten 0,08680 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für $[C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3]$:
Au 30,56	30,57%.

Zum Vergleich führte ich 1 g Hyoscinhydrobromid ebenfalls in das Hydrochlorid über und stellte daraus auch das Goldsalz dar. Die Krystalle zeigten dieselbe Form und den gleichen Schmelzpunkt wie das Scopolamingoldchlorid aus *Datura Metel.*

0,2948 g erwiesen sich als wasserfrei und lieferten nach dem Glühen 0,0902 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für $[C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3]$:
Au 30,59	30,57%.

Die Mutterlaugen dieses Datura Metel-Scopolaminhydrobromids ergaben beim Verdunsten zunächst weitere Mengen dieses Salzes in kleinen, jedoch gut ausgebildeten Krystallen, und schließlich resultierte ein amorpher, stark gefärbter Rückstand, der vorläufig aufbewahrt wurde.

Die Weiterverarbeitung des zunächst mit Natriumbikarbonat versetzten und dann mit Aether-Chloroform ausgeschüttelten Extraktes geschah nach dem Alkalisieren mit Pottasche in derselben Weise wie zuvor. Auch hier erhielt ich, nach Umwandlung der farblosen Lösung der Alkaloidhydrochloride in die der Hydrobromide gut ausgebildete rhombische Tafeln, die in der Form mit dem bereits charakterisierten Scopolaminhydrobromid übereinstimmten.

Von Interesse mußte die spezifische Drehung dieses Salzes sein, da nach den Beobachtungen von E. Schmidt[1]) eine Abschwächung des Drehungsvermögens infolge der Umwandlung von Links-Scopolamin in inaktives Scopolamin unter dem Einfluß des Kaliumkarbonats wohl zu erwarten war. Diese Vermutung fand durch den Versuch eine Bestätigung.

0,8558 g dieses bei 100° getrockneten Salzes in 13,6169 g Wasser aufgelöst ergaben bei 15,8° bei Anwendung von $l = 1$, $p = 6{,}2855$, $d = 1{,}0210$ eine Ablenkung von 1,3°. Die spezifische Drehung ergibt sich somit als:

$$-20^{0}\,15'.$$

Es hat also auch hier eine Abnahme des Drehungsvermögens stattgefunden, wenn auch nicht so auffällig, wie E. Schmidt und W. Luboldt bei der Gewinnung des Scopolaminhydrobromids aus Scopoliawurzel feststellen konnten[2]). Dort war durch die Einwirkung von Pottasche und Kalilauge eine größere Menge des normal-drehenden Alkaloides inaktiviert worden, sodaß die Drehung nur noch

$$-4^{0}\,10'$$

betrug.

0,6 g des obigen, schwächer drehenden Hydrobromids, übergeführt durch Chlorsilber in das Hydrochlorid lieferte mit Goldchloridchlorwasserstoff das typische Scopolamingoldchlorid, welches mit dem entsprechenden Salz, hergestellt aus dem normaldrehenden Scopolaminhydrobromid, im Aussehen, Schmelzpunkt und Goldgehalt völlig übereinstimmte.

0,3894 g lieferten nach dem Glühen 0,1190 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für $[C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3]$:
Au 30,58	30,57%.

Nachdem ich aus der Mutterlauge dieses schwächer drehenden Scopolaminhydrobromids eine weitere, jedoch etwas gelblich gefärbte Krystallisation desselben erhalten hatte, verblieb auch hier ein gefärbter Rückstand, der auch nach dem Zufügen eines kleinen Scopolaminhydrobromidkrystalles und längerer Aufbewahrung im Exsiccator nicht krystallinisch wurde. Derselbe wurde im Verein mit

[1]) E. Schmidt, Ueber das Scopolamin, Archiv 1898, S. 47 u. folg.
[2]) E. Schmidt, Ueber das Scopolamin, Archiv 1898, S. 47 u. folg.

dem aus der Bikarbonatausschüttelung erhaltenen in wenig Wasser gelöst und die trübe Lösung filtriert. Die noch vorhandenen Hydrobromide führte ich alsdann durch Chlorsilber in die Hydrochloride über und fällte sie mit überschüssiger Goldlösung aus. Den Niederschlag löste ich hierauf in soviel erwärmtem, schwach salzsäurehaltigem Wasser auf, daß auch nach dem Erkalten nicht sofort eine Trübung entstand. Nach dem Zufügen einiger gut ausgebildeter Scopolamingoldchloridkrystalle erhielt ich nach halbtägigem Stehen eine Ausscheidung von fast reinem Scopolamingoldsalz, die ich sammelte und nochmals umkrystallisierte. Diese Krystalle zeigten die typische Form und den Schmp. (208°) des Scopolamingoldchlorids.

Die Mutterlaugen von diesen Krystallisationen lieferten, an der Luft vorsichtig verdunstet, noch mehrmals reichliche Krystallausscheidungen. Die einzelnen Fraktionen zeigten die Schmelzpunkte: 202°, 200°, 188°, 185°. Die ersteren beiden lieferten umkrystallisiert ein Goldsalz vom Schmp. 208°. Die beiden letzteren löste ich in den erhaltenen und vereinigten Mutterlaugen auf und ließ die Flüssigkeit nach Zusatz einiger Tropfen Goldlösung weiter bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Allmählich bildeten sich am Boden und an den Wandungen der Krystallisierschale kleine gelbe Krystallausscheidungen von eigentümlich moosartiger Form. Sie zeigten den Schmp. 175°. Nach dem Umkrystallisieren erwiesen sie sich bei genauer Betrachtung als Anhäufungen kleiner Blättchen vom Schmp. 159—160°.

0,1994 g letzteren Goldsalzes verloren bei 100° nichts an Gewicht und lieferten 0,0624 g Gold.

Gefunden: Au 31,29 Berechnet für Hyoscyamingoldchlorid [$C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$]: 31,30%.

Das Aussehen, der Schmelzpunkt und der Goldgehalt dieses Golddoppelsalzes berechtigten, die entsprechende Base als Hyoscyamin anzusprechen.

Die letzten Mutterlaugen ergaben eine kleine Menge öliger, glänzender Tröpfchen, die nach vierwöchentlichem Stehen im Eisschrank einige warzenförmige Ausscheidungen lieferten. Diese wurden vorsichtig gesammelt und ergaben nach dem Trocknen den Schmp. 140°. Wahrscheinlich bestanden sie aus einem Gemisch ungleicher Mengen Hyoscyamin- und Atropingoldchlorid.

Die Untersuchungen über die Alkaloide der *Datura Metel* haben somit ergeben, daß wir es hier mit einer „typischen Scopolaminpflanze“ zu tun haben.

Berechnet man die Menge der in *Datura Metel* vorkommenden Alkaloide nicht auf Hyoscyamin, wie ich es zu Beginn obiger Aus-

führungen tat, sondern auf Scopolamin, so finden wir

a) in den Blättern von *Datura Metel* im Mittel 0,55%,

b) in den Samen von *Datura Metel* im Mittel 0,50%

der Pflanzenbasen.

II. Datura quercifolia.

Die äußeren Merkmale, welche *Datura quercifolia (H. B. K.)* als Spezies der Gattung Datura charakterisieren, sind folgende:

Die mit gestreiften Stielen an krautigem Stengel sitzenden Blätter sind eirund, zugespitzt und am Rande buchtig eingeschnitten. Die Nervatur der Blätter ist netzförmig, die Rippen sind auf der Unterseite des Blattes fein behaart. Die aufrecht stehende Blüte ist relativ klein. Die eigentümlich violette Färbung der Krone ist um so auffallender, als alle übrigen in Frage kommenden Daturaspezies weiße Korollen tragen. Der Saum des Kelches und der Krone ist fünfzähnig, bei letzterer noch besonders gefaltet. Die längliche Kapsel ist mit ungleich langen, sehr spitzen und am Grunde zusammengedrückten Stacheln versehen. Einheimisch ist die einjährige Pflanze in Mexiko, sie wächst dort an Stellen mit gemäßigtem Klima[1]). Ihre Kultur ist anscheinend nicht schwierig, denn die mir vom hiesigen botanischen Institut zur Verfügung gestellten, ca. 1 m hohen Pflanzen standen in ihrer kräftigen Entwickelung keineswegs hinter *Datura Metel* zurück.

Quantitative Bestimmung der Alkaloide.

Der Alkaloidgehalt der Blätter und der Samen von *Datura quercifolia* wurde in gleicher Weise bestimmt, wie es bei *Datura Metel* eingehend erörtert ist.

Auf Alkaloidgehalt untersuchte Organe der Datura quercifolia	Proben	Gesamt-Menge des Materiales, welche den 120 g Aether-Lösung entsprechen in g	Menge des wirklich angewandten Materiales 60 g Aether-Lösung in g	Zugesetzte Menge der $^1/_{100}$ N.-Salzsäure in ccm	Zur Rücktitration verbrauchte Menge der $^1/_{100}$ N.-Kalilauge in ccm	Menge der durch die Alkaloide gebundenen $^1/_{100}$ N.-Salzsäure in ccm	Menge der Alkaloide berechnet auf Hyoscyamin [1 ccm $^1/_{100}$ N.-Salzsäure 0,00289 g Hyoscyamin] in g	Prozent-Gehalt an Alkaloiden	Prozent-Gehalt an Alkaloiden im Mittel
Blätter	I	10,3360	5,1680	20	12,5	7,5	0,021675	0,4194	0,41875
	II	10,0904	5,0452	20	12,7	7,3	0,021097	0,4181	
Samen	I	10,0000	5,0000	20	15	5	0,014495	0,28990	0,29279
	II	10,0000	5,0000	20	14,9	5,1	0,014784	0,29569	

(Fortsetzung folgt.)

[1]) De Candolle, Prodom. System natur. reg. veget. MDCCCLII, Pars XIII.

Jothion

Neues Jodpräparat für epidermatische Anwendung,
von unübertroffener Resorbierbarkeit. Enthält ca. 80 % Jod, organ. gebunden.
Ersatz für Jodkalimedikation, sowie für Jodtinktur, Jodsalbe, Jodvasolimente etc.
Anwend. z. Einpinseln, bezw. Einreiben auf d. Haut, mit Olivenöl, Spiritus-Glycerin, resp. Lanolin anhydr. und Vaselin flav. gemischt.

Veronal

Mittl. Dos. 0,5—0,75—1,0 g. in heissen Flüssigkeiten gelöst zu nehmen, (geruchlos, fast ohne Geschmack.)

Isopral

Dos.: 0,5—1,0 g. bei einfachen Agrypnieen; 1,0—2,0—3,0 g. bei Erregungszuständen, entweder in Lösung oder in Form von Tabletten. (In Glas verschlossen und kühl aufzubewahren.)

Vorzügl. Hypnotica
durch Intensität und Sicherheit der Wirkung ausgezeichnet; frei von schädigenden Nebenwirkungen.

Citarin
Helmitol
Agurin

FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co ELBERFELD
BAYER

Aspirin
Mesotan
Tannigen

Creosotal-Bayer | **Duotal-Bayer**

Theobromin. pur., Theobromin.-Natr. salicylic. —
Phenacetin — Sulfonal — Piperazin — Salol —
Salicylsäure und salicylsaures Natron
„Marke Bayer“
bekannt durch grösste Reinheit und hervorragend schönes Aussehen.
Acid. salicylic. voluminos., besonders geeignet für Handverkauf.

Einrichtungen Apotheken-

in einfacher wie reicher Ausführung

liefert

Peter Sauerwein, Tischlermeister
Berlin SW., Belle-Alliance-Strasse 84.

Franz Klein, Cigarren-Importeur

Charlottenburg, Kantstr. 51.

Telephon 4012 u. 4347. Telephon 4012 u. 4347.

Lieferant zahlreicher Vereine

empfiehlt

abgelagerte Hamburger und Bremer Cigarren von 45—300 Mark per Mille.

Nicht Convenirendes wird umgetauscht. Probesendungen zum Kistenpreis.

Lager von echten russischen, türkischen, egyptischen Cigaretten, sowie feinsten holländischen Rauchtabaken.

Geschäftsprincip: Darbietung unübertrefflicher Qualitäten.

Soeben erschienen:

Die

Apothekengesetzgebung

Ein Leitfaden zur **Vorbereitung auf die pharmazeutischen Prüfungen,** von Apothekenbesitzer Leuken in Süchteln bearbeitet.

Wiederholt hat sich, sowohl bei Prüfungen der Lehrlinge, bei Besichtigung, wie bei staatlichen Prüfungen, auf dem Gebiete der Gesetzeskunde der Mangel einer übersichtlichen Zusammenstellung aller die Pharmazie betreffenden gesetzlichen Bestimmungen bemerkbar gemacht. Die vielen und vortrefflichen Gesetzsammlungen erfüllen, nach der Ansicht der betreffenden Kreise, sowohl der Examinanden wie der Lehrherren und Examinatoren, weil zu umfangreich, die Vorbereitung auf die Prüfungen nur unvollkommen.

Wenn das Werkchen auch in erster Linie für die preussischen Pharmazeuten geschrieben ist, so ist dasselbe doch dadurch, dass Raum gelassen ist zur schriftlichen Eintragung der wenigen Sonderbestimmungen, die für andere Bundesstaaten gültig sind, für weitere Kreise verwendbar.

Das Register ist sehr ausführlich angelegt und kann deshalb bei dem Repetieren gute Dienste leisten.

Durch dieses Register, sowie die vollständige Wiedergabe der verschiedenen „Verzeichnisse" und die genaue Angabe der Gesetzesstellen und Daten, dürfte die Zusammenstellung sich **auch für die Praxis des Apothekers** eignen.

In geschmackvollem, flexiblem Einbande, Taschenbuchformat, inkl. Porto und Verpackung Mk. 2.—.

Zu beziehen vom:

Deutschen Apotheker-Verein, Berlin C. 2.

Die geehrten Leser werden gebeten bei Bestellungen auf die Anzeigen unserer Zeitschrift Bezug nehmen zu wollen.

Sapolentum Hydrarg. Görner

zur farblosen Quecksilber-Schmierkur

ist in Gelatinekapseln dispensierte 33⅓% Quecksilbersalbe, löst sich in Wasser.

Preis für 1 Schachtel mit je 10 Kapseln: à 3 gr. = 1.50, à 4 gr. = 1.75, à 5 gr. = 2 M., wie ungt. ciner. in Papier.

Zu beziehen durch alle Großhandlungen oder direkt von

Görner, Hofapotheker

Berlin W., Ansbacherstr. 8.

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 243. Heft 5.

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1905.

Ausgegeben den 15. Juli 1905.

INHALT.

Seite

A. Kircher, Ueber die mydriatisch wirkenden Alkaloide einiger Daturaarten (Schluß) 321

J. Feldhaus, Quantitative Untersuchung über die Verteilung des Alkaloides in den Organen von Datura Stramonium L. 328

H. Frerichs und **G. Rodenberg,** Ueber elektrolytische Bestimmung kleiner Arsenmengen 348

M. Scholtz, Die titrimetrische Bestimmung der Chlorate und Bromate . 353

A. Tschirch und **E. Schereschewski,** Ueber Balata 358

Dieselben, Ueber das sog. Chicle-Gummi 378

C. Thomae, Ueber Keton-Ammoniakverbindungen:

Diäthylketonammoniak 393

Benzophenonammoniak (Iminobenzophenon) 395

A. Tschirch und **R. Hoffbauer,** Weitere Studien über die Aloe, besonders einige seltenere Aloesorten 399

Eingegangene Beiträge.

K. Jouck, Ueber die blausäureabspaltenden Glykoside in den Kirschlorbeerblättern und in der Faulbaumrinde.

Berendes, Ueber das Silphion der Alten.

C. Mai und **C. Rath,** Ueber Bestandteile der Früchte von Copaifera Mopane.

O. A. Oesterle, Ueber die Chrysophansäure.

(Geschlossen den 8. VII. 1905.)

Diese Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften (in der Regel monatlich einmal) in einem jährlichen Umfange von 40 bis 50 Bogen. Ladenpreis für den Jahrgang Mk. 12,—.

Alle Beiträge für das „**Archiv**“ sind an die

Archiv-Redaktion

Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. *E. Schmidt* in Marburg (Hessen) oder Herrn Geh. Med.-Rat Professor Dr. *H. Beckurts* in Braunschweig, alle die Anzeigen u. s. w., überhaupt die Archiv-Verwaltung und die Mitgliederliste betreffenden Mitteilungen an den

Deutschen Apotheker-Verein

Berlin C. 2, Neue Friedrichstr. 43

einzusenden.

Anzeigen.

1/1 Seite zum Preise von M 50.—; 1/2 Seite zum Preise von M 30.—; 1/4 Seite zum Preise von M 20.—; 1/8 Seite zum Preise von M 10.—. Die Grundschrift ist Petit. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 4200 — M 10.—. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv“ entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Darstellung der Alkaloide.

Als Ausgangsmaterial lag mir von *Datura quercifolia* im grob gepulverten und getrockneten Zustand vor von:

den Blättern und unreifen Früchten . . .	1150 g,
den Samen	500 „
und den Stengeln und Wurzeln	900 „.

Die Methode, welche ich zur Isolierung der Alkaloide anwandte, war die gleiche wie die, welche ich bei der Verarbeitung von *Datura Metel* benutzt habe (vergl. dort).

Blätter und unreife Früchte: 1150 g Ausgangsmaterial.

A. Mit Natriumbikarbonat alkalisierter Auszug.

Die vereinigten farblosen Lösungen der Alkaloidhydrochloride lieferten mit Goldlösung als

I. Fraktion ein Goldsalz, welches den Schmp. 198° zeigte, eine
II. Fraktion mit dem gleichen Schmelzpunkt und eine
III. Fraktion mit dem Schmp. 180°.

Nach dem Umkrystallisieren der vereinigten Fraktionen I und II erhielt ich die typischen, sägeförmig gezackten Krystalle des Scopolaminogoldchlorids vom Schmp. 208—209°.

0,1906 g dieses Salzes erwiesen sich als wasserfrei und gaben nach dem Glühen 0,0580 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für Scopolaminogoldchlorid $[C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3]$:
Au 30,43	30,57%.

Fraktion III löste ich in heißem, schwach salzsäurehaltigem Wasser, filtrierte und ließ die Flüssigkeit nach Zusatz einiger Tropfen Goldlösung freiwillig verdunsten. Zunächst erfolgte hierbei noch eine Ausscheidung von Scopolaminogoldchlorid. Die später an den Wandungen der Schale abgeschiedenen Krystalle von undeutlicher Krystallform zeigten nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 150°. Nach nochmaligem Umkrystallisieren gelang es jedoch, daraus die charakteristischen glänzenden Blättchen des Hyoscyaminogoldchlorids zu isolieren. Die vereinigten Mutterlaugen lieferten weiter noch eine kleine Menge der letzteren Verbindung.

B. Mit Kaliumkarbonat alkalisierter Auszug.

Die farblose, schwach salzsaure Lösung dieser Pflanzenbasen lieferte mit Goldlösung nur eine Fällung, die sich nach dem Umkrystallisieren durch die Form und den Schmp. 161° als Hyoscyaminogoldchlorid erwies. Nachdem durch freiwilliges Verdunsten der Mutter-

laugen eine weitere Menge dieses Salzes erhalten war, traten in den letzten Resten der Flüssigkeit noch einige ölige Tropfen, wahrscheinlich von amorphem Atropingoldchlorid auf.

Die Quantität der gewonnenen Alkaloiddoppelsalze ließ auf die Gegenwart von ungefähr gleichen Mengen Scopolamin und Hyoscyamin, neben kleinen Mengen von Atropin, schließen.

Samen: 500 g Material.

Die schwach salzsaure Lösung der zunächst durch Natriumbikarbonat in Freiheit gesetzten Alkaloide lieferte bei allmählichem vorsichtigen Zusatz von Goldchlorid nur eine geringe Fällung. Aus letzterer ließ sich durch Umkrystallisieren eine kleine Menge Scopolamingoldchlorid von typischer Form und normalem Schmelzpunkt isolieren.

Eine größere Ausscheidung von Goldsalz erhielt ich erst, nachdem ich die Lösung der Rohalkaloide mit Kaliumkarbonat behandelt und aus ihr die salzsauren Reinalkaloide dargestellt hatte. Die Fällung mit Goldlösung erwies sich als Hyoscyamingoldchlorid.

0,1321 g der charakteristischen Blättchen vom Schmp. 160—162° verloren bei 100° nichts an Gewicht und lieferten nach dem Glühen 0,0413 g Gold.

Gefunden:	Berechnet für $[C_{17}H_{23}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3]$:
Au 31,26	31,30%.

Stengel und Wurzel: 900 g Material.

Die Resultate, welche die Auszüge dieser Pflanzenteile bei der Verarbeitung auf die Chloraurate lieferten, stimmten mit denen überein, die ich bei der Untersuchung der Blätter erhalten hatte. Es gelang mir auch hier die Gegenwart von Scopolamin und Hyoscyamin in ungefähr gleichen Mengenverhältnissen neben kleinen Quantitäten, vielleicht präexistierend vorhandenen Atropins, nachzuweisen.

Die Resultate, welche die Untersuchung über die Basen der *Datura quercifolia* geliefert hat, lassen diese Datura-Species, im Gegensatze zur *Datura Metel*, als keine „typische" Scopolaminpflanze erscheinen. Wenn es auch gelungen ist, in allen Organen der *Datura quercifolia*, die mir zur Prüfung vorlagen, Scopolamin nachzuweisen, so sind doch die Mengenverhältnisse, in denen Scopolamin und Hyoscyamin in ihnen auftraten, andere als bei *Datura Metel*. Hier halten sich beide Mydriatika in der Quantität das Gleichgewicht. Die Alkaloide der Samen bestehen sogar nur zum kleineren Teil aus Scopolamin, zum weitaus größeren aus Hyoscyamin.

III. Datura arborea.

Im Gegensatz zu dem krautigen Habitus, den die große Mehrzahl der Datura-Species zeigt, besitzt *Datura arborea* auch *Brugmansia candida* genannt, den Charakter eines Holzgewächses[1]). Die Blätter dieses hochstämmigen Strauches sind länglich, eilanzettlich und beiderseits weich behaart. Die Blüten entspringen mit ihren Stielen in den Blattachseln und sind hängend. Der Saum der auffallend großen und rein weiß gefärbten Krone ist mit langen Zipfeln versehen. Die zweifächerige Kapsel, die nach unserer modernen morphologischen Anschauung[2]) als Beere bezeichnet wird, ist glatt, stachellos und wie die Blüte nickend. Die bei der Reife braungefärbten Samen sind dreikantig und plattgedrückt.

Einheimisch ist die Pflanze in Peru und Chile. Sie wird bei uns der schönen Blüten wegen kultiviert, die namentlich nachts einen starken moschusähnlichen Geruch exhalieren. Als Zierpflanze führt sie den Namen *Datura suaveolens*.

Zu meinen Untersuchungen wurde mir ein großes Exemplar dieser Pflanze aus dem hiesigen botanischen Garten von Herrn Professor A. Meyer in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt.

Zur Prüfung auf die vorhandenen Alkaloide verfügte ich von den getrockneten Organen der *Datura arborea* über

3 g von den Blüten,
60 g von den Blättern,
500 g vom Stamm und
250 g von der Wurzel.

Bei diesen verhältnismäßig kleinen Mengen von Ausgangsmaterial mußte ich mich bei der Charakterisierung der aus den einzelnen Organen isolierten Alkaloide lediglich auf die Form und den Schmelzpunkt ihrer Golddoppelsalze stützen.

Die Isolierung der Alkaloide aus dem pflanzlichen Material und die Ueberführung derselben in ihre Golddoppelsalze führte ich nach derselben Methode aus, die ich zu gleichem Zwecke bei *Datura Metel* und *Datura quercifolia* anwandte und bereits eingehend erörterte.

In den schwach salzsauren Lösungen der isolierten Basen lieferte Goldlösung bei den Auszügen

a) der Blüten:

in sehr geringer Menge ein Goldsalz vom Schmelzpunkt 194°, welches der Form und dem Schmelzpunkt nach jedenfalls in der Hauptmenge als Scopolamingoldchlorid anzusprechen war.

[1]) De Candolle. Prod. Syst. natur. regn. veget. MDCCCLII Pars XIII.
[2]) Engler-Prantl B. IV.

b) der Blätter:

beim Stehen eine körnig-krystallinische Ausscheidung, die umkrystallisiert ein Goldsalz von der Form des Scopolamingoldchlorids mit Schmelzpunkt 208—209° ergab.

c) des Stammes und der Wurzel:

zunächst eine Trübung, beim langsamen Verdunsten allmählich warzenförmige, gelbe Ausscheidungen, die sich bei näherer Betrachtung als Konglomerate von Scopolamingoldchloridkrystallen vom Schmelzpunkte 198—199° erwiesen und umkrystallisiert bei 208° schmolzen. Die Mutterlauge lieferte in kleiner Menge Hyoscyamingold. (Schmelzpunkt 160°.)

Nach diesen Beobachtungen dürfte wohl auch *Datura arborea*, ähnlich wie *Datura Metel*, als eine „typische" Scopolaminpflanze anzusprechen sein, da diese Base, soweit es sich bis jetzt beurteilen läßt, die Hauptmenge der darin enthaltenen Alkaloide ausmacht.

IV. Datura Stramonium.

Datura Stramonium gelangte im kultivierten Zustande chemisch nur als Vergleichsobjekt zur Untersuchung. Dieselbe ergab sich hierbei als eine typische Hyoscyaminpflanze. Bei dieser Gelegenheit habe ich jedoch auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Arthur Meyer noch einige Beobachtungen angestellt über die

Abnahme des Alkaloidgehaltes im Blattstiel und in der Mittelrippe des Blattes nach Entfernung der Blattspreite.

In seiner Inaugural-Dissertation[1]) „Quantitative Untersuchung der Verteilung der Alkaloide in den Organen von Datura Stramonium" hat J. Feldhaus die Beobachtung mitgeteilt, daß in den Mittelnerven und Blattstielen, welche nach dem Entfernen der Blattspreite noch einige Zeit an der lebenden Pflanze verblieben waren, eine auffällige Abnahme im Alkaloidgehalt nachzuweisen ist.

Da diese Erscheinung eine große wissenschaftliche Bedeutung insofern beanspruchen darf, als dadurch die Annahme der Zurückwanderung der Alkaloide in die Pflanze eine gewisse Berechtigung erhält, so wurde mir von Herrn Professor Dr. A. Meyer der Auftrag zu teil, diese Beobachtung von J. Feldhaus durch weitere Untersuchungen nachzuprüfen.

[1]) Marburg 1903.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof Meyer für die liebenswürdige Ueberlassung des mir zu meinen Untersuchungen dienenden gesamten kultivierten Pflanzenmateriales, sowie auch für die mir in freundlicher Weise erteilten Ratschläge, soweit sie den botanischen Teil meiner Arbeit betreffen, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Die Vorarbeiten zu diesen Bestimmungen erledigte ich im September 1903, unter den denkbar günstigsten Witterungsverhältnissen, bei mäßig warmem und feuchtem Wetter. Es wurden mir im hiesigen botanischen Garten drei Beete bereits abgeblühter *Datura Stramonium* verschiedener Provenienz zur Verfügung gestellt. Die Pflanzen des ersten Beetes [Da I] waren aus gedeckten Samen vorjährigen Wachstums entstanden, ebenso die des zweiten Beetes [Da II] aus gedeckten Samen anderer Individuen. Die Datura-Stramonium-Pflanzen des dritten Beetes [Da III] waren aus dem gemischten Samen von drei Kapseln, die aus gekreuzten Blüten von Da I und Da II gewonnen waren, erzeugt.

Von diesen drei Sorten der *Datura Stramonium* sammelte ich zunächst ganze, unbeschädigte Blätter und zwar

von Beet Da I 370 Stück,
„ „ Da II 350 „ und
„ „ Da III 350 „
(von jeder Pflanze etwa 2 bis 3 Blätter).

Ferner entnahm ich den Pflanzen der drei Beete je 300 Blätter von denen ich nur die Blattstiele und Mittelrippen nach Entfernung der Blattspreite zur weiteren Untersuchung aufbewahrte, die ich später mit „Blattstiele und Mittelnerven direkt“ bezeichnen werde.

Alsdann schnitt ich bei jedem Beete von etwa 700 Blättern die Blattspreite ab und sammelte von diesen so isolierten lebenden Blattstielen und Mittelnerven nach fünf — „5tägig“ — und nach acht Tagen — „8tägig“ — je 300 Stück.

Bei der Ernte letzterer Pflanzenteile bei Beet Da I war mir aufgefallen, daß ein Teil derselben schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit abgestorben und abgefallen war. Ich führte diese unangenehme Erscheinung auf die Verletzungen der Mittelnerven zurück, die bei obiger Behandlungsweise der Blätter trotz äußerster Vorsicht nicht ganz zu vermeiden waren.

Um diesem Verlust an Untersuchungsmaterial zu begegnen, ließ ich bei der Behandlung der Blätter von Beet Da III etwa 2—3 mm des Assimilationsgewebes an den Mittelnerven haften. Der Erfolg war zwar der erwünschte; ich komme am Schlusse hierauf noch zurück.

Nach Beendigung dieser Vorarbeiten lagen mir folgende Materialien zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes vor:

I. Ganze Blätter	von Beet	Da	I	370 Stück
	„ „	Da	II	350 „
	„ „	Da	III	350 „
II. Mittelnerven und Blattstiele „direkt“	„ „	Da	I	300 „
	„ „	Da	II	300 „
	„ „	Da	III	300 „
III. Mittelnerven und Blattstiele „5tägig“	„ „	Da	I	300 „
	„ „	Da	II	300 „
	„ „	Da	III	300 „
IV. Mittelnerven und Blattstiele „8tägig“	„ „	Da	I	300 „
	„ „	Da	II	300 „
	„ „	Da	III	300 „

Diese Pflanzenteile wurden zunächst an Fäden aufgereiht und bei gewöhnlicher Temperatur angetrocknet. Zur nötigen Austrocknung brachte ich sie getrennt in einen Lufttrockenschrank mit konstanter Temperatur von 75°. Alsdann wurde jede Probe der Materialien fein gepulvert, gut gemischt und 14 Tage im Aetzkalkexsiccator aufbewahrt.

Die quantitative Bestimmung der Alkaloide in den einzelnen so vorbereiteten Teilen der verschiedenen Pflanzen führte ich nach dem bereits erörterten Verfahren (Siehe S. 310) in je zwei Parallelproben unter völlig gleichen Bedingungen aus. Zur besseren Uebersicht lasse ich die Ergebnisse in Form von tabellarischen Zusammenstellungen folgen:

Datura Stramonium des Beetes	Pflanzenteile	Menge des Untersuchungsmateriales = 60 g Aether-Chloroformlösung in g	Vorgelegte Menge der $^1/_{100}$ N.-H_2SO_4 in ccm	Verbrauchte Menge der $^1/_{100}$ N.-KOH in ccm	Von den Alkaloiden gebundene Menge der $^1/_{100}$ N.-H_2SO_4 in ccm	Menge der Alkaloide berechnet auf Hyoscyamin. [1 ccm $^1/_{100}$ N.-H_2SO_4 0,00289 g $C_{17}H_{23}NO_3$] in g	Prozent-Gehalt an Alkaloiden	Prozent-Gehalt an Alkaloiden im Mittel
Da I	Ganze Blätter	5	21,5	15,7	5,8	0,016762	0,33524	0,33235
		5	21,5	15,8	5,7	0,016473	0,32946	
Da II	Ganze Blätter	5	21,5	15,5	6,0	0,017340	0,34680	0,34102
		5	20,4	14,6	5,8	0,016762	0,33524	
Da III	Ganze Blätter	5	21,5	15,3	6,2	0,017397	0,34794	0,34737
		5	20,4	14,4	6,0	0,017340	0,34680	

Datura Stramonium des Beetes	Pflanzenteile	Menge des Untersuchungsmateriales = 60 g Aether-Chloroformlösung in g	Vorgelegte Menge der $^1/_{100}$ N.-H_2SO_4 in ccm	Verbrauchte Menge der $^1/_{100}$ N.-KOH in ccm	Von Alkaloiden gebundene Menge der $^1/_{100}$ N.-H_2SO_4 in ccm	Menge der Alkaloide berechnet auf Hyoscyamin in g	Prozent-Gehalt an Alkaloiden	Prozent-Gehalt an Alkaloiden im Mittel	Differenzen
Da I	Mittelnerven und Blattstiele „direkt“	5	31,7	17,8	13,9	0,040171	0,80342	0,80053	
		5	31,7	17,9	13,8	0,039882	0,79764		
	Mittelnerven und Blattstiele „5tägig“	5	31,7	20,3	11,4	0,032946	0,65892	0,65314	
		5	30,6	19,4	11,2	0,032368	0,64736		0,14739
	Mittelnerven und Blattstiele „8tägig“	5	31,7	23,0	8,7	0,025143	0,50286	0,50286	
		5	31,7	23,0	8,7	0,025143	0,50286		0,29767
Da II	Mittelnerven und Blattstiele „direkt“	5	31,7	19,1	12,6	0,037314	0,74628	0,74628	
		5	30,6	18,0	12,6	0,037314	0,74628		
	Mittelnerven und Blattstiele „5tägig“	5	30,6	19,6	11,0	0,031790	0,63580	0,63580	
		5	30,6	19,6	11,0	0,031790	0,63580		0,11048
	Mittelnerven und Blattstiele „8tägig“	5	31,7	21,4	10,3	0,029767	0,59534	0,59534	
		5	30,6	20,3	10,3	0,029767	0,59534		0,15094
Da III	Mittelnerven und Blattstiele „direkt“	5	31,7	17,6	14,1	0,040749	0,81498	0,80920	
		5	30,6	16,7	13,9	0,040171	0,80342		
	Mittelnerven und Blattstiele „5tägig“	5	31,7	18,0	13,7	0,039593	0,79186	0,79186	
		5	31,7	18,0	13,7	0,039593	0,79186		0,01734
	Mittelnerven und Blattstiele „8tägig“	5	31,7	18,2	13,5	0,039015	0,78030	0,78030	
		5	30,6	17,1	13,5	0,039015	0,78030		0,02890

Die Beobachtung von J. Feldhaus konnte ich somit bei den nach obigem Verfahren präparierten Pflanzenteilen der Beete Da I und Da II mit Sicherheit, bei denen des Beetes Da III jedoch weniger scharf bestätigen.

Die Annahme, daß bei den Pflanzen des Beetes Da III die Vorbedingungen zur Auswanderung der Alkaloide insofern nicht erfüllt waren, als durch die geringen Mengen des noch vorhandenen Assimilationsgewebes die Funktion der Blätter zum Teil noch ermöglicht und die Abnahme der Pflanzenbasen verzögert wurde, dürfte wohl nahe liegen, doch bedarf sie noch weiterer Untersuchungen.

Quantitative Untersuchnng über die Verteilung des Alkaloides in den Organen von Datura Stramonium L.

Von Dr. Julius Feldhaus[1]).

(Eingegangen den 2. IV. 1905.)

Die Alkaloide der *Datura Stramonium* sind bereits vielfach der Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen gewesen, und zwar erstreckten sich dieselben zum Teil auf die Natur dieser Basen, zum Teil auf den mikrochemischen Nachweis ihrer Verteilung in den verschiedenen Pflanzenteilen. Eine systematische quantitative Untersuchung sämtlicher Organe, zum Teil unter Veränderung der biologischen und physiologischen Lebensbedingungen, ist jedoch bisher weder von *Datura Stramonium*, noch von einer anderen alkaloidführenden Pflanze ausgeführt worden. Es erschien daher nicht ohne Interesse, diese Lücke zunächst für *Datura Stramonium* durch eine quantitative Untersuchung über die Verteilung der Alkaloide in den sämtlichen Organen dieser Pflanze auszufüllen.

Die dieser Arbeit zu Grunde liegenden Fragen wurden von Herrn Professor Dr. Arthur Meyer gestellt, und die zu ihrer Beantwortung notwendigen Arbeiten, soweit dieselben botanischer Natur sind, auch im Botanischen Institut zu Marburg unter Leitung von Herrn Professor Dr. Arthur Meyer ausgeführt. Der chemische Teil der vorliegenden Untersuchung gelangte im Pharmazeutisch-chemischen Institut zu Marburg unter Leitung von Herrn Geheimrat Ernst Schmidt und Herrn Professor J. Gadamer zur Ausführung.

---

[1]) Auszug aus der Inauguraldissertation Marburg 1903.

Methode der Alkaloidbestimmung.

Die von mir zur Alkaloidbestimmung in den verschiedenen Organen der *Datura Stramonium* verwendete Methode war mit vereinzelten Ausnahmen die Keller'sche, und zwar in der Modifikation, in welcher dieselbe im hiesigen Pharmazeutisch-chemischen Institute zur Anwendung gelangt[1]), bezw. in das Deutsche Arzneibuch aufgenommen ist. Unter Benutzung der Schüttelmaschine erwies sich ein einstündiges Schütteln des Untersuchungsmaterials mit der Extraktionsflüssigkeit, wie vergleichende Versuche lehrten, als ausreichend. Die erzielten Resultate waren bei zwei- und fünfstündigem Schütteln die gleichen, wie bei einstündigem. Die Brauchbarkeit der gewählten Bestimmungsmethode wurde sowohl an Sägemehl, dem genau gewogene Mengen von Rein-Atropin zugesetzt waren, als auch an Daturasamen von bekanntem Akaloidgehalte, unter Zusatz von genau gewogenen Atropinmengen, konstatiert. Das hierbei benutzte Aether-Chloroformgemisch (3 : 1), sowie die zur Aufschließung verwendete Natronlauge von 10 % erwiesen sich anderen Lösungsmitteln, wie Aether, Aether-Petroleumäther, und Aufschließungsmitteln, wie Ammoniak, Sodalösung, Natronlauge von 5 %, überlegen. Ein Zusatz von Wasser zu dem eine Stunde lang geschüttelten Gemisch von Untersuchungsmaterial, Aether-Chloroform und Natronlauge erwies sich, um ein Zusammenballen des Pflanzenpulvers zu bewirken, im allgemeinen als entbehrlich. Mit Ausnahme der älteren Hauptachsen und gelegentlich auch der Laubblätter, genügte es, die Aether-Chloroformlösung nach einstündigem Schütteln und darauffolgendem einstündigen Absetzenlassen, möglichst vollständig von dem Pflanzenpulver klar in ein trockenes Arzneiglas abzugießen, diesem Auszuge dann etwas Magnesia usta und wenige Tropfen Wasser zuzusetzen, dieses Gemisch kräftig zu schütteln und es schließlich zur Klärung beiseite zu stellen. Die so vorbereitete Flüssigkeit filtrierte klar und rasch, und lieferte beim Ausschütteln mit $^1/_{100}$ N.-Schwefelsäure ein wasserhelles, leicht zu filtrierendes Liquidum.

Besonders bei den älteren Hauptachsen konnte ich jedoch erst dann einen wasserhellen, glatt titrierbaren Auszug mit der $^1/_{100}$ N.-Schwefelsäure erhalten, nachdem dem eine Stunde lang geschüttelten Gemisch aus 10 g Untersuchungsmaterial 120 g Aether-Chloroform und 10 ccm Natronlauge von 10 %, zum Zusammenballen des Pflanzenpulvers, ca. 10 ccm Wasser zugefügt waren.

Für die Titration der Alkaloide, unter Anwendung von Jodeosin als Indikator, ist es unbedingt notwendig, daß die mit $^1/_{100}$ N.-Schwefel-

[1]) Apotheker-Zeitung 1900.

säure erhaltenen Ausschüttelungen vollständig wasserhell erscheinen. Zeigen dieselben einen Stich ins Grünliche, was bei Anwendung obige Klärungsmethoden, niemals bei den zahlreichen, von mir ausgeführten Bestimmungen der Fall war, so ist eine exakte Titration kaum ausführbar.

Das in die Aether-Chloroformauszüge übergegangene Ammoniak wurde stets durch Abdestillieren des Lösungsmittels bis etwa zur Hälfte (Prüfen der Dämpfe mit empfindlichem, angefeuchtetem Lackmuspapier) entfernt. Beim Filtrieren dieser Auszüge wurden Verluste durch Verdunsten des Lösungsmittels nach Möglichkeit vermieden.

Das als Indikator angewendete Jodeosin war auf seine Brauchbarkeit im Sinne des Arzneibuches geprüft. Auch die Neutralität des angewendeten Wassers und Aethers, sowie der bei der Titration verwendeten Flaschen (Merck'sche Wasserstoffsuperoxydflaschen) wurde unter Benutzung des Jodeosins als Indikator, je festgestellt. Die Einstellung der zur Titration verwendeten $^1/_{100}$ N.-Schwefelsäure und der $^1/_{100}$ N.-Kalilauge erfolgte gegen reines Atropin vom Schmp. 115° unter denselben Bedingungen, unter welchen später die Titration der Alkaloide in den Organen der *Datura Stramonium* zur Ausführung gelangte.

Die einzelnen Alkaloidbestimmungen wurden je in zwei besonderen Proben neben einander ausgeführt; das Resultat wurde nur dann als brauchbar erachtet, wenn die gefundenen Daten nur innerhalb der erfahrungsgemäßen Fehlerquellen differierten; im letzteren Falle wurde das Mittel als Versuchsergebnis akzeptiert.

Wie bereits erwähnt, benutzte ich in der Regel 10 g Substanz zu den Bestimmungen, nur in seltenen Fällen ging ich bis zu 5 g herunter. In letzteren Fällen benutzte ich jedoch an Stelle der üblichen 60 g Chloroform-Aetherlösung (entsprechend 5 g Substanz) stets so viel wie möglich von der Chloroform-Aetherlösung zur Titration, so daß doch annähernd die gleiche Materialmenge zur Prüfung gelangte. Betrug das Gewicht des vorliegenden Untersuchungsmaterials weniger als 5 g, so wandte ich den von J. Gadamer[1]) konstruierten Universalperforator zur Prüfung an. Zu diesem Zwecke erschöpfte ich zunächst das vorliegende Material vollständig durch Perkolation mit schwach essigsäurehaltigem Wasser, dampfte die Auszüge in dem Maße, wie sie erhalten wurden, auf wenige Kubikzentimeter ein, brachte diese Flüssigkeit in den Perforator und perforierte dieselbe, nach dem Alkalisieren mit Sodalösung, 5 Stunden lang mit Aether. Um kleine Mengen von mit übergerissenem Extrakt zu beseitigen, destillierte ich dann den Aether von dem Perforat ab, trocknete den Rückstand und erschöpfte

[1]) Dieses Archiv 1899.

ihn durch wiederholte Behandlung mit Aether-Chloroform. Diese Auszüge gelangten dann in der gewöhnlichen Weise zur Titration. Die zur Perforation benutzten Extrakte wurden nach Beendigung derselben auf das Freisein von Alkaloid geprüft.

Als Ausgangsmaterial für die nachstehenden Untersuchungen diente Daturasamen, welcher im Jahre 1900 im botanischen Garten zu Marburg geerntet war. Derselbe enthielt 0,33% Alkaloid, berechnet auf Hyoscyamin. Dieser Samen gelangte im Frühjahr 1901 zur Aussaat; von den hieraus hervorgegangenen Pflanzen wurden dann die verschiedenen Teile, welche zur Untersuchung gelangten, gesammelt. Die reifen Samen, welche von diesen Pflanzen 1901 resultierten, wurden im Frühjahr 1902 wieder ausgesäet und von den hieraus erwachsenen Pflanzen ebenfalls verschiedene Teile behufs weiterer Untersuchung geerntet.

I. Die Samen.

Die reifen Samen der *Datura Stramonium* sind nach der größten Achse 3—4 mm lang und 2—3 mm breit, nierenförmig, seitlich zusammengedrückt und netzig-grubig punktiert. Sie sind grünschwarz bis braunschwarz gefärbt; am Nabel, der in der Krümmung liegt, zeigen sie eine etwas hellere Färbung. Auf einem Längsschnitte sieht man den gekrümmten Embryo, dessen Zellen, ebenso wie die des reichlichen Endosperms, mit Aleuronkörnern und mit fettem Oele gefüllt sind. Auf einem Querschnitte wird der Embryo zweimal getroffen. Das Nucellusgewebe zieht sich als braune, einzellige Schicht um das Endosperm herum. Zwischen dem Nucellus und der harten Epidermis liegt noch eine doppelte Schicht oblitterierter Zellen. Die Samenschale ist sehr hart, da die stark verdickten Epidermiszellen durch eigentümliche Verzweigungen mit einander verkettet sind, während die ganzen Zellmenbranen stark verdickt sind, so daß das Zelllumen äußerst eng ist. Dasselbe ist mit einem dunkelbraunen Inhalte angefüllt.

Zum mikrochemischen Nachweis des Sitzes des Alkaloides in den Samen benutzte ich Jodjodkaliumlösung (1 : 1 : 200) als Reagens. Letzteres erzeugte dunkel violettbraune Kryställchen, ohne daß die Deutlichkeit der Reaktion in den stärkefreien, reifen Samen, die ich untersuchte, durch Bildung von Jodstärke beeinträchtigt worden wäre. Zuvor stellte ich jedoch mit den reinen Alkaloiden: Hyoscyamin, Atropin und Scopolamin in salzsauren, verdünnten Lösungen, Versuche mit obigem Reagens an, und beobachtete die Erscheinungen unter dem Mikroskope. Mit Atropin entstanden dunkel violettbraune Kryställchen, die wegen ihrer dunkelen Farbe eine Doppelbrechung im Polarisationsmikroskop schlecht erkennen

ließen. Hyoscyamin und Scopolamin gaben hellbraune Kryställchen, die deutlich Doppelbrechung zeigten. Siim-Jensen[1]) beobachtete nur eine bräunliche Fällung von ölartigen Tropfen, wohl infolge der anderen Konzentrationsverhältnisse seiner Lösungen. Das von Siim-Jensen a. a. O. empfohlene Reagens: mit Brom gesättigte Bromkaliumlösung (20 : 100) lieferte mit allen drei Alkaloiden hellgelbe, stark doppelbrechende Kryställchen, doch gelang es mir nicht, dieselben in Schnitten von reifen Samen zu beobachten.

Die Bromatropinbromkalium-Kryställchen verwandelten sich auf Zusatz eines Tropfens starker Salzsäure, welcher an den Rand des Deckgläschens gebracht wurde, in dunkler braun gefärbte, unregelmäßige Massen, die ebenfalls Doppelbrechung zeigten. Diese Erscheinung ist vielleicht von Wichtigkeit zur Untersuchung der stark Calciumoxalat enthaltenden Blätter etc. auf den Sitz des Alkaloides.

Zur Untersuchung der Samen brachte ich Querschnitte derselben direkt in einen Tropfen der Jodlösung, welcher sich auf dem Objektträger befand. Ich konnte dann unter dem Mikroskop deutlich dunkele, krystallinische Niederschläge in der oblitterierten Schicht der Samenschale beobachten, während Embryo und Endosperm keine Spur davon zeigten. Um genau die Lage des Alkaloides in den drei nun noch in Betracht kommenden Zellschichten festzustellen, entfernte ich zunächst die harte Epidermis, was bei trockenen, reifen Samen sehr leicht mit einer Schere zu erreichen ist, und schabte dann mit dem Rasiermesser kleine, möglichst dünne Stückchen von den auf dem Samen zurückgebliebenen oblitterierten Schichten ab, bis ich in das Endosperm hineinkam. Diese Schnitte beobachtete ich dann in Jodjodkaliumlösung unter dem Mikroskope. Es entstanden nunmehr deutlich sichtbar Kryställchen nur in den beiden äußeren oblitterierten Schichten. Die Zellen des einschichtigen Nucellus dagegen, deutlich erkennbar durch die regelmäßig verdickten, gelblich bräunlichen Zellwände, blieben frei davon.

Durch diese Resultate bestätigte ich die Ergebnisse der Untersuchungen von Siim-Jensen[2]), Th. Molle[3]) und G. Clautriau[4]), die ebenfalls nur in der oblitterierten Schicht Alkaloid nachweisen

---

[1]) Dr. Siim-Jensen: Beiträge zur botanischen und pharmakognostischen Kenntnis von Hyoscyamus niger L. Stuttgart, E. Nägele 1901. S. 77 f.

[2]) A. o. a. O.

[3]) Th. Molle: Recherches de microchimie comparée sur la localisation des alcaloïdes dans les Solanacées. Bruxelles. F. Hayez 1895. p. 49.

[4]) G. Clautriau: Localisation et signification des alcaloïdes dans quelques graines. Bruxelles. A. Manceaux 1894. p. 37.

konnten, während sie Endosperm und Embryo völlig frei davon fanden. Im Gegensatze dazu steht nur eine Angabe von Barth[1]), der eine geringe Menge von Alkaloid auch im Endosperm und Embryo nachgewiesen haben will.

Quantitative Bestimmung des Alkaloidgehaltes in dem Samen der Datura Stramonium.

Zur Untersuchung wurden die stark ölhaltigen Samen in einer kleinen, eisernen, leicht auseinandernehmbaren und daher leicht zu reinigenden Handmühle möglichst fein zermahlen, das Mahlgut mit einem kleinen Hornspatel möglichst gleichmäßig gemischt und dann 14 Tage lang im Exsiccator über Aetzkalk getrocknet. Die Chloroformätherausschüttelung trennte sich leicht von dem Samenpulver und zeigte beim Umschwenken starke, weiße Schlieren von fein verteilter Seife. Diese wurde leicht auf die oben angegebene Weise mit Magnesia usta und wenig Wasser beseitigt; wobei peinlichst auf die Erzielung eines absolut blanken Filtrats geachtet wurde.

Um das Verhalten von Daturasamen von verschiedener Herkunft zu studieren, bezog ich im Dezember 1900 davon Proben aus verschiedenen Drogenhäusern in möglichst von einander entfernten Gegenden. Mehrere Anfragen wurden jedoch dahin beantwortet, daß die Droge nicht geführt würde.

Es wurden gefunden Prozent Alkaloid, berechnet auf Hyoscyamin:

Caesar & Loretz Halle a. S. 0,3435, 0,343; 0,349; 0,3359; 0,3372; 0,3252.
Dr. Schuster & Kaehler, Danzig 0,3194; 0,3164; 0,3174; 0,3188.
C. Haaf, Bern 0,2838; 0,2838; 0,288.
Winkler & Rintelen, Mühlheim-Ruhr 0,2478; 0,2756.
Schröder & Krämer, Hamburg 0,2112; 0,2170.
Botanischer Garten Marburg 1900 0,3346; 0,3288; 0,326.
Botanischer Garten Marburg 1901 0,4614; 0,4956; 0,4732.
Botanischer Garten Marburg 1902 0,3356; 0,3385.

Diese Daten lehren, daß der Alkaloidgehalt der Daturasamen verschiedener Provenienz ein sehr verschiedener ist. Bemerkenswert ist, daß die im botanischen Garten geernteten Samen vom Jahre 1900 zu 1901 eine wesentliche Steigerung, im Jahre 1902 dagegen wieder einen Rückschlag im Alkaloidgehalte erfahren haben.

---

[1]) H. Barth: Studien über den mikrochemischen Nachweis von Alkaloiden in pharmazeutisch verwendeten Drogen. Botanisches Zentralblatt 1898. III.

Alkaloidgehalt der Samen, Perikarpien und Plazenten während deren Entwickelung.

Das Verhalten der Früchte während ihrer Entwickelung in Bezug auf ihren Alkaloidgehalt untersuchte ich an vier Entwickelungsstadien, die ich der Reihe nach mit 1—4 bezeichnen möchte. Im jüngsten Stadium: No. 1, waren die Samen noch ganz klein, weiß gefärbt und enthielten noch wenig Oel, so daß das Pulver nicht zusammenbackte. No. 2 war in der Entwickelung etwas vorgeschritten, die Samen hatten ihre volle Größe erreicht, waren aber noch völlig weiß bis ganz hellbraun gefärbt. No. 3 war kurz vor der völligen Reife gesammelt, kurz bevor die Kapseln aufsprangen, an denen schon die Risse, in denen sie aufspringen würden, durch weiße Linien gekennzeichnet waren. Die Innenpartie des Perikarpes war von lockerer, mehliger Beschaffenheit. Die Samen waren hellbraun gefärbt. No. 4 waren die völlig reifen Früchte, die erst nach dem Aufspringen der Kapseln gesammelt waren. Die grüne Farbe des Perikarps war mehr oder weniger in die Herbstfärbung übergegangen. Die innere weiße Schicht des Perikarpes war noch mehr eingetrocknet, ebenso die Plazenten, die manchmal fast nur noch aus dem sklerenchymatischen Gerüste der Gefäßbündel bestanden. Die Samen wurden jedesmal sorgfältig aus den Kapseln herausgenommen und Plazenten und Perikarpien mit dem Kelchreste gesondert getrocknet und untersucht. Von der Sorte No. 1 wurden die Plazenten nicht untersucht.

Die makrochemische Prüfung auf Alkaloide lieferte bei sämtlichen Proben mit den allgemeinen Alkaloidreagentien positive Resultate.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung des Prozentgehaltes an Alkaloid der vier untersuchten Stadien, der Samen, Perikarpien und Plazenten.

Samen 1, gefunden: 0,33.
„ 2, „ 0,5204; 0,517; 0,5618; 0,556.
„ 3, „ 0,4862; 0,459; 0,4802; 0,4566; 0,4578; 0,4672.
„ 4, „ 0,4614; 0,4956; 0,4732.
Perikarpien 1, gefunden: 0,348; 0,3362.
„ 4, „ 0,0766; 0,0839; 0,0846.
Plazenten 4, „ 0,2575; 0,2676.

Stadium	Samen (Mittel)	Perikarpien (Mittel)	Plazenten (Mittel)
1	0,33	0,34	—
2	0,54	0,29	0,28
3	0,47	0,082	0,16
4	0,48	0,082	0,28

Die folgende Tabelle enthält eine vergleichende Uebersicht zwischen Trockengewicht und Alkaloidgehalt der vier Samenstadien.

Stadium	Auf 100 g gehen Stück Samen	100 g enthalten g Alkaloid	1000 Stück enthalten g Alkaloid
1	100000	0,33	0,0033
2	46724	0,54	0,012
3	17630	0,47	0,027
4	12345	0,48	0,039

Gewichts- und Gehaltsverhältnisse bei den entsprechenden Perikarpien.

Stadium	Auf 100 g gehen Stück	100 g enthalten g Alkaloid	1 Stück enthält g Alkaloid
1	135	0,34	0,0025
2	96	0,29	0,0029
3	80	0,082	0,00103
4	74	0,082	0,0011

Gewichts- und Gehaltsverhältnisse bei den entsprechenden Plazenten.

Stadium	Auf 100 g gehen Stück	100 g enthalten g Alkaloid	1 Stück enthält g Alkaloid
1	—	—	—
2	221	0,28	0,0013
3	194	0,16	0,00082
4	194	0,28	0,0015

In der folgenden Tabelle habe ich die Gewichts- und Gehaltsverhältnisse der drei reifen Samensorten, des Ausgangssamens 1900 und der beiden reifen Samen von 1901 und 1902 zum Vergleiche zusammengestellt.

Jahrgang	Auf 100 g gehen Stück Samen	100 g enthalten g Alkaloid	1000 Stück enthalten g Alkaloid
1900	13123	0,33	0,025
1901	12345	0,48	0,039
1902	9844	0,34	0,034

An den kräftigen, über 2 m hohen Pflanzen beobachtete ich im Herbste 1901, neben dicht mit starken Stacheln besetzten Früchten,

auch zahlreiche, denen die Stacheln ganz oder fast ganz fehlten. Ich erntete von denselben Pflanzen, von denen ich bereits die Samen, Perikarpien und Plazenten in obigen vier Entwickelungsstadien gesammelt hatte, auch diese stachelarmen Früchte in zwei Stadien, eines, No. a, das zwischen den oben beschriebenen Stadien No. 2 und 3 liegt, in welchem die noch unreifen Samen von hellbrauner Farbe waren. Das zweite Stadium, No. b, entspricht in der Entwickelung dem obigen Stadium No. 3; die Kapseln waren noch nicht aufgesprungen, zeigten aber schon die weißen Streifen, in denen sie in kürzester Zeit aufspringen würden.

Gewichts- und Gehalts-Verhältnisse zweier verschiedener Entwickelungsstadien der Samen von stachelarmen Früchten.

Samen a, gefunden: 0,4962; 0,4902; 0,5086; 0,5258.
Samen b, gefunden: 0,466; 0,472; 0,472; 0,4726; 0,473.

Stadium	Auf 100 g gehen Stück Samen	100 g enthalten g Alkaloid (Mittel)	1000 Stück enthalten g Alkaloid
a	22007	0,51	0,023
b	15527	0,47	0,030

Gewichts- und Gehalts-Verhältnisse der obigen Samen entsprechenden Perikarpien.

Stadium	Auf 100 g gehen Stück	100 g enthalten g Alkaloid (Mittel)	1 Stück enthält g Alkaloid
a	105	0,15	0,0014
b	89	0,12	0,0013

Gewichts- und Gehalts-Verhältnisse der obigen Samen entsprechenden Plazenten.

Stadium	Auf 100 g gehen Stück	100 g enthalten g Alkaloid	1 Stück enthält g Alkaloid
a	217	0,27	0,0012
b	149	0,35	0,0018

Vergleicht man die Gehaltsangaben bei den mit Stacheln bewehrten Früchten mit denen bei den unbewehrten Früchten, so zeigt sich kein wesentlicher Unterschied im Alkaloidgehalte. Groß ist nur der Unterschied im prozentischen Gehalte bei den gleichen Entwickelungsstadien Nr. 3 und b in den Plazenten.

Im Gegensatze zu den von mir bei der Untersuchung der Perikarpien gefundenen Resultaten steht eine Angabe von Ph. Molle[1]) die

[1]) Ph. Molle: Recherches de microchimie. Bruxelles 1895.

sich jedoch nur auf mikrochemische Beobachtung stützt. Molle schreibt in dem Abschnitte: Floraler Teil bei Datura stramonium: „Man findet viel Alkaloid in den Knospen der Blütenteile. Es nimmt ziemlich schnell ab in den Blütenblättern und Staubblättern, aber es bleibt in ansehnlicher Menge im Fruchtknoten und besonders hier in der sehr ausgedehnten Epidermis wegen der sie bedeckenden Stacheln. Im Ei befindet sich auch viel Alkaloid. Der reife Samen enthält reichlich Alkaloid in seiner inneren Samenschale. Das reife Perikarp enthält kein Alkaloid mehr." Die letzte Behauptung ist nach meinen Untersuchungen nicht richtig. Nach letzteren nimmt der Alkaloidgehalt in den Perikarpien während der Entwickelung zwar erheblich ab, ohne jedoch gänzlich zu verschwinden.

Verhalten der unverletzten Samen gegen Wasser in Bezug auf den Alkaloidgehalt.

Zu den folgenden Versuchen wurde lufttrockener, reifer Samen vom Jahre 1901 benutzt, der lufttrocken im Mittel 0,42 % Alkaloid enthielt. Diesen Versuchen möchte ich jedoch die Bemerkung vorausschicken, daß die dabei gefundenen Werte infolge der naturgemäßen Vergrößerung der Versuchsfehler nur annähernde sind.

I. 10 g lufttrockener Samen wurden in einem Scheidetrichter mit 20 ccm Wasser 24 Stunden lang stehen gelassen und von der abgelassenen grünbraunen, fluoreszierenden Flüssigkeit dann 10 ccm = 5 g Samen zur Alkaloidbestimmung verwendet. Die zurückgebliebenen Samen wurden hierauf mit 50 ccm Wasser successive nachgewaschen, alsdann getrocknet und, nachdem sie noch einige Zeit an der Luft gelegen hatten, gewogen. Ihr Gewicht betrug noch 9,48 g. Diese Samen wurden hierauf ebenfalls auf ihren Alkaloidgehalt untersucht. Berechnet auf 10 g Samen wurde gefunden: in dem wässerigen Auszuge 0,022 g, in den ausgezogenen Samen 0,025 g Alkaloid.

II. Dieser Versuch wurde ebenso ausgeführt, wie I, jedoch wurde zur Extraktion Chloroformwasser angewendet, um die Pilzvegetation, die sich bei Versuch I in der Flüssigkeit zeigte, zu verhindern. Der wässerige Auszug von 10 g Samen enthielt 0,020, die ausgezogenen Samen 0,025 g Alkaloid. Die Pilzvegetation bei Versuch I hatte somit kein Alkaloid zerstört.

III. 10 g Samen blieben 48 Stunden lang mit 20 ccm Wasser in Berührung; die extrahierten Samen wurden nicht mit Wasser abgespült, sondern nur zwischen Fließpapier abgetrocknet. Das Gewicht derselben betrug lufttrocken 9,8 g. Der wässerige Auszug enthielt 0,019, die ausgezogenen Samen 0,025 g Alkaloid. Unter Anwendung von Chloroformwasser ergab sich unter diesen Bedingungen in dem wässerigen Auszuge 0,018 g, in den ausgezogenen Samen 0,025 g Alkaloid.

IV. 20 g Samen blieben 24 Stunden mit 20 ccm Wasser in Berührung, dann wurde der Auszug in einem graduierten Zylinder gesammelt und die gleiche Menge Wasser hierauf wieder den Samen zugesetzt. Diese Operation

wurde noch zweimal wiederholt und die restierenden Samen schließlich an der Luft getrocknet. Unter Berücksichtigung der jedesmal auf den Samen zurückgebliebenen Flüssigkeitsmenge wurden für 10 g Samen gefunden: I. Auszug 0,016 g, II. Auszug 0,0031 g, III. Auszug 0,0017 g Alkaloid. Die restierenden Samen enthielten noch 0,0228 g Alkaloid.

V. Versuch IV wurde in der Weise variiert, daß 20 g Samen mit 50 ccm Wasser 2 Stunden lang im Schüttelapparate geschüttelt und die abgeflossenen 40 ccm Extrakt dann durch die gleiche Menge Wasser ersetzt wurden. Diese Operation wurde zweimal wiederholt. Für 10 g Samen wurden gefunden: I. Auszug 0,0087 g, II. Auszug 0,0022 g, III. Auszug 0,0034 g Alkaloid. Die restierenden Samen enthielten noch 0,032 g Alkaloid. Durch die kurze Einwirkung war somit dem Samen weniger Alkaloid, ungeachtet des fortwährenden Schüttelns, entzogen, als durch längere Einwirkung ohne Schütteln.

Als 10 g Samen mit je 100 ccm Wasser achtmal durch Schütteln und Stehenlassen extrahiert wurden — im ganzen wurde 16 Stunden lang geschüttelt und 32 Stunden lang stehen gelassen —, enthielten die restierenden Samen noch 0,016 g Alkaloid.

Aus dieser leichten Extrahierbarkeit des Alkaloids aus den intakten Daturasamen durch Wasser läßt sich folgern, daß auch die in den Erdboden gelangenden Samen bereits vor der Keimung ihr Alkaloid langsam an das Bodenwasser abgeben und auf diese Weise sich mit einer Giftzone umgeben, die unter Umständen einen Schutz gegen die Angriffe kleiner Tiere gewährt. Es erhellt ferner hieraus, daß die Ansicht Barths (l. c.), daß Alkaloid der Stechapfelsamen bei der Keimung derselben als Reservestoff verbraucht werde, sehr unwahrscheinlich ist. Eine direkte Widerlegung der Ansicht von Barth, der sich auch A. Jorisson[1]) und E. Hekel[2]) insofern angeschlossen haben, als sie annahmen, daß die Alkaloide bei der Keimung verbraucht werden, ist von Thomann[3]) und besonders von Clautriau (l. c.) bereits erfolgt.

Von der Beobachtung ausgehend, daß bei der Entwickelung der Stechapfelsamen aus der sogenannten Nährschicht, innere Samenschale, sämtliche Stärke aufgezehrt wird, während das Alkaloid in den oblitterierten Zellen zurückbleibt, fragt Clautriau mit Recht, warum denn das Alkaloid bei der Keimung als Reservestoff gebraucht werden sollte, wenn es doch bei der Entwickelung der Samen gar keine derartige Rolle spiele. Clautriau stellte dann Keimversuche an mit Samen, denen er vorher das Alkaloid entzogen hatte, indem er sie schälte und mehrmals mit Wasser abwusch, sich aber auch durch

[1]) Mem. de l'academ. royale de Belgique 38, 75.
[2]) Compt. rend. 1891, Janvier.
[3]) Bot. Zentralbl. 1898, III, 416

Behandeln einer Probe dieser Samen mit angesäuertem Alkohol und Prüfen mit Jodjodkalium des vollständigen Fehlens von Alkaloid vergewissert hatte. Die Samen keimten viel leichter als intakte, und die daraus hervorgegangenen Pflanzen waren normal. Die Untersuchung derselben ergab besonders viel Alkaloid an den Vegetationspunkten.

Die Unrichtigkeit der Barth'schen Behauptungen in Bezug auf die biologische Bedeutung des Alkaloids des Daturasamens beweisen auch die folgenden Versuche mit den Keimlingen und besonders mit den leeren, ausgekeimten Samen.

2. Die Keimlinge.

Die zur Untersuchung verwendeten Keimlinge waren zum Teil unter gewöhnlichen Verhältnissen, d. h. im Freien auf Beeten erwachsen, zum Teil aus Samen entstanden, die in verdunkelten Schalen ausgesäet waren. Die betreffenden Samen waren im Jahre 1901 geerntet; im vorstehenden als No. 4 bezeichnet. Die im Freien ausgesäeten Samen hatten im Mai und Juni eine sehr heiße und trockene Witterung durchzumachen, während der darauffolgende Sommer regnerisch und kalt war.

Die erste Aussaat im Freien erfolgte am 25. April, die Einsammlung am 29. Mai bis 24. Juni, die zweite Aussaat am 12. Juni, die zweite Einsammlung vom 26. Juni bis 29. Juli. Von der ersten Aussaat wurden 417, von der zweiten Aussaat 571 gut entwickelte Keimlinge erzielt.

Die Kotyledonen waren voll entfaltet, jedoch war eine weitere Blattentwickelung noch nicht eingetreten; die ganzen Pflänzchen waren von einem Vegetationspunkte bis zum anderen durchschnittlich 5 cm lang. Die Keimlinge wurden nach dem Einsammeln durch Waschen sorgfältig vom anhängenden Sande befreit und dann auf Fließpapier getrocknet. 200 Stück der gereinigten Keimpflänzchen wogen frisch 4 g, lufttrocken 0,752 g und exsiccatortrocken 0,694 g. Die gesamten 988 Pflänzchen wogen exsiccatortrocken 4,67 g. Diese wurden in ein feines Pulver verwandelt und 4,65 g davon zur Bestimmung in der gewöhnlichen Weise angewandt. Gefunden wurden darin 0,031 g Alkaloid oder 0,67 % Alkaloid. 21179 Stück, entsprechend 100 g Trockensubstanz, enthalten somit 0,67 g oder 100 Stück enthalten 0,0032 g Alkaloid.

Von der Keimung unter Verdunkelung standen 1428 Stück Keimlinge zur Verfügung. Die Pflänzchen waren hoch aufgeschossen, so daß sie durchschnittlich eine Länge von 10—12 cm besaßen; die Stengel zeigten eine weiße, die Kotyledonen eine gelbe Farbe. Dieselben wurden ebenfalls durch Waschen sorgfältig von Sand befreit

und dann auf Fließpapier getrocknet. 54 Pflänzchen wogen frisch 3,43 g, lufttrocken 0,164 g und exsiccatortrocken 0,151 g. Die gesamten 1428 Stück wogen exsiccatortrocken 5,13 g. Diese wurden pulverisiert und 4,96 g davon zur Bestimmung in der gewöhnlichen Weise verwandt. Gefunden wurden hierin 0,033 g Alkaloid oder 0,66% Alkaloid. 27857 Stück, entsprechend 100 g Trockensubstanz, enthalten somit 0,66 g, oder 100 Stück enthalten 0,0024 g Alkaloid.

Es zeigt sich also bei beiden Arten von Keimlingen kein wesentlicher Unterschied im Alkaloidgehalte.

Die leeren, ausgekeimten Samen, bestehend aus der harten Epidermis und der inneren, oblitterierten Samenschale, dem einzigen alkaloidhaltigen Gewebe des Samens, sammelte ich möglichst. Sie saßen meist auf der Spitze eines Keimblättchens oder hielten beide Keimblättchen zart mit der Spitze zusammen; selten befanden sie sich im Boden zwischen Würzelchen und oberirdischer Achse. Diese leeren Samenreste lieferten bei der Prüfung mit den allgemeinen Alkaloidreagentien noch deutlich erkennbare Reaktionen, und zwar zeigten die im Freien und im Dunkeln gekeimten Samen keinen Unterschied. Zu einer quantitativen Alkaloidbestimmung reichten die Reste der im Freien gekeimten Samen nicht aus.

Von den im Dunkeln gekeimten Pflänzchen konnten mehr Samenreste gesammelt werden, da sie, vor Wind geschützt, länger an den Keimblättchen hängen blieben. Gesammelt wurden 980 Stück Samenschalen, welche exsiccatortrocken 3,55 g wogen. Diese wurden zermahlen und davon 3,51 g nach der Perforationsmethode untersucht. Gefunden wurden 0,0025 g Atropin oder 0,0704% Alkaloid. 27606 Stück, entsprechend 100 g Trockensubstanz, enthielten somit 0,0704 g, oder 100 Stück enthielten 0,00026 g Alkaloid.

Die ausgekeimten, leeren Samen sind also immer noch schwach alkaloidhaltig.

Gehalts- und Gewichtsverhältnisse bei Samen, Keimlingen und Samenschalen vom Keimversuche unter Verdunkelung.

	Auf 100 g gehen Stück	100 g enthalten g Alkaloid	100 Stück enthalten g Alkaloid
Ausgangssamen	12345	0,48	0,0039
Keimpflanzen im Lichte gekeimt .	21179	0,67	0,0032
Keimpflanzen im Dunkel gekeimt .	27857	0,66	0,0024
Samenschalen	27606	0,0704	0,00026

Die Ergebnisse dieser Untersuchung stehen im Einklang mit den Beobachtungen von Molle und von Clautriau (l. c.). Da weder der

Embryo, noch das Endosperm des Daturasamens Alkaloid enthält, wie sich mikrochemisch nachweisen läßt (s. S. 332), und das in der Samenschale enthaltene Alkaloid schon durch Wasser extrahiert wird, wie im vorstehenden gezeigt wurde, so ist es auch nach diesen Beobachtungen wohl ausgeschlossen, daß das Alkaloid als Nährstoff bei der Keimung der Pflanze Verwendung findet. Die schönen mikrochemischen Untersuchungen von Clautriau, nach denen Daturasamen, welche von der alkaloidführenden Samenschale vollständig befreit waren, nicht nur normal keimten, sondern auch ebenso alkaloidreiche Keimpflanzen lieferten, wie die intakten Samen, stehen mit obigen quantitativen Befunden im besten Einklang.

Da die aus Daturasamen mit 0,48% Alkaloid gezogenen, 0,67% Alkaloid enthaltenden Keimpflanzen der Hauptmasse nach aus den Keimblättern bestehen, so müssen letztere besonders alkaloidreich sein. Die Laubblätter der aus diesen Samen gezogenen Pflanzen enthielten nur 0,49% Alkaloid.

3. Die Achsen.

Nach Molle findet sich Alkaloid im Kollenchym unter der Epidermis, und zwar bei einer bestimmten Entfernung vom Vegetationspunkte nur noch in den langen Sklerenchymfasern der Rinde. Von den älteren Teilen der Achse enthält nur noch das ganz junge Holz Alkaloid. Im allgemeinen soll die Achse sehr reich an Alkaloid sein.

Siim-Jensen fand bei der sekundär verdickten Hyoscyamusachse, daß einige Parenchymzellen der primären Rinde sehr viel, andere dagegen wenig oder gar kein Alkaloid enthalten. In den Rindensträngen findet es sich ebenfalls im Parenchym, und zwar zumeist in den den Siebelementen benachbarten Zellen. Die Markstrahlen der Rinde und des Holzes enthalten ebenfalls Alkaloid, ebenso findet sich dasselbe in sehr reichlicher Menge im zentralen Mark.

Meine Untersuchungen haben diese mikrochemischen Beobachtungen bestätigt, soweit dies auf makrochemischem Wege überhaupt möglich ist. Ich fand in den Zweigen letzter Ordnung, im Vergleich zu dem untersten, stark verdickten Hauptachsenteile, sehr viel Alkaloid. Bei einer Anzahl der im ersten Stadium der sekundären Verdickung befindlichen Hauptachsen fand ich den Hauptalkaloidgehalt in der Rinde, weniger im Holzteile und zentralem Mark. Bei vollständig sekundär verdickten, ausgewachsenen Hauptachsen fand ich ungefähr gleich viel Alkaloid im zentralen Mark und in der Rinde, sehr wenig dagegen im Holze.

Zu diesen Bestimmungen wurden von den kräftigen Pflanzen des Jahres 1901 die untersten Teile der Hauptachsen bis zur ersten Ver-

zweigung gesammelt. Dieselben hatten einen Durchmesser von 2—4 cm. Von denselben Pflanzen untersuchte ich auch die zur gleichen Zeit gesammelten zarten Zweige letzter Ordnung.

Es wurden gefunden an Alkaloid:

Unterste Achsenteile . . . . . 0,0869; 0,0887; 0,0887; 0,0905%.
Zweige letzter Ordnung . . . . 0,362; 0,3613; 0,356; 0,352 „

Um das Verhältnis zwischen Rinde und Holz in Bezug auf ihren Alkaloidgehalt festzustellen, sammelte ich im Juli 1902 von elf Pflanzen die unteren, etwa 10 cm langen Achsenteile, also ein viel früheres Stadium als im Jahre 1901. Ich sammelte nur die Stücke, bei denen schon deutlich Verholzung eingetreten war. Ich schälte die Rinde ab und trocknete Holzteil und Rindenteil gesondert. Der Holzteil enthielt auch das zentrale Mark.

Ich fand

im Holzteile . . . . . 0,187% Alkaloid,
im Rindenteile . . . . . 0,37 „ „

Im Spätherbste 1902 sammelte ich dann noch vier Hauptachsen von bis 4 cm Durchmesser und bis 40 cm Länge, also in einem ähnlichen Stadium wie die Hauptachsen im Jahre 1901. Ich trennte sie in Rindenteil, Holzteil und zentrales Mark. Das letztere erfüllte auf etwa 5 cm den untersten Teil der Achse vollständig, bildete von da ab rasch von der Mitte aus schwindend einen gleichmäßigen Hohlzylinder, dessen Wandstärke etwa die doppelte war von der des Rindenteiles und ebenso von der des Holzteiles, sodaß also auf dem Querschnitte drei konzentrische Ringe zu sehen waren, von denen der mittelste eine zentrale Wandstärke hatte, die der der beiden äußeren etwa gleichkam.

Ich fand für getrocknetes Material:

in der Rinde . . . . 0,256; 0,259 % Alkaloid,
im Holze . . . . . 0,0906; 0,0927 „ „
im zentralen Mark . . 0,1991; 0,2014 „ „

100 Teile trockener Wurzel setzten sich aus 14 Teilen Rinde, 20,4 Teilen Mark und 65,6 Teilen Holz zusammen.

100 Teile frischer Wurzel setzten sich aus 21,1 Teilen Rinde, 42,3 Teilen Holz und 36,6 Teilen Mark zusammen. Der Holzteil besitzt somit bei weitem den höchsten Trockensubstanzgehalt.

4. Die Wurzeln.

Bei der mikrochemischen Untersuchung der Daturawurzeln hatte bereits Molle (l. c.) konstatiert, daß in noch jungen Wurzeln verhältnismäßig viel Alkaloid vorhanden ist, und zwar hier besonders im

Holzteile. In älteren Wurzeln findet es sich dagegen in Markstrahlen und Parenchym der Rinde. Ueberhaupt soll der Alkaloidgehalt der Wurzeln nicht groß sein. Siim-Jensen beobachtete ebenfalls das Auftreten von Alkaloid in den Markstrahlen der Rinde bei sekundär verdickten Hyoscyamuswurzeln, nicht dagegen in denen des Holzes. Dann beobachtete er ansteigende Mengen Alkaloid in den Korkzellen, Phelloderm und Phellogen.

Meine quantitativen Untersuchungen der Daturawurzeln ergaben, daß die Wurzelzweige über die doppelte Menge an Alkaloid, in Prozenten auf Trockensubstanz berechnet, enthalten wie die Hauptwurzeln. Ich fand im Mittel in der Hauptwurzel 0,10% Alkaloid und in den Wurzelzweigen 0,25% Alkaloid.

Es lassen sich diese Resultate sehr gut mit den mikrochemischen Angaben, besonders denen von Molle, vereinbaren, da ja die Wurzelzweige die jüngeren Organe sind, und auch tatsächlich der Alkaloidgehalt der Wurzeln im Vergleiche mit dem der anderen Pflanzenteile als ein geringer zu bezeichnen ist.

Für diese Untersuchungen wurden im Herbst 1901 sehr kräftige Pflanzen ausgegraben, die Wurzeln davon sorgfältig von Erde befreit und in Hauptwurzeln und Wurzelzweige getrennt. Die Hauptwurzeln hatten an der Trennungsfläche von Achse und Wurzel einen Durchmesser von 2—4 cm; ihre Länge betrug bis zu 40 cm. Es wurde an Alkaloid gefunden:

Hauptwurzel:	0,0964;	0,0979;	0,1141;	0,0980%.
Wurzelzweige:	0,2472;	0,2444;	0,2546;	0,2472 „.

5. Die Laubblätter.

Ueber den Alkaloidgehalt der Laubblätter von *Datura Stramonium* liegen in der Literatur verschiedene Angaben vor. Arthur Meyer[1]) gibt den Gehalt an Hyoscyamin und Atropin zu 0,3% an. Nach J. Möller[2]) beträgt der Alkaloidgehalt 0,2—0,6%, nach A. Wigand[3]) 0,6%. E. Schmidt[4]) fand in Blättern, welche im botanischen Garten zu Marburg kultiviert waren, 0,4% Alkaloid.

Bei den zahlreichen Untersuchungen, welche ich in den Jahren 1901 und 1902 zu verschiedenen Jahreszeiten ausführte, schwankte der Alkaloidgehalt zwischen 0,3 und 0,5%.

---

[1]) Drogenkunde 1892.
[2]) Lehrbuch d. Pharmakognosie 1889.
[3]) Lehrbuch d. Pharmakognosie 1897.
[4]) Apoth.-Ztg. 1900.

Um festzustellen, ob ein längeres Aufbewahren von Daturablättern einen Einfluß auf den Alkaloidgehalt ausübe, untersuchte ich Blattproben, die ein bis zwei Jahre lang auf einer Kammer unter dem Dache des Institutes offen in Papierbeuteln aufbewahrt worden waren. Die eine Probe hatte im Jahre 1900 0,387% Alkaloid im Mittel gezeigt. Im Juni 1902 fand ich im Mittel 0,397% Alkaloid. Eine andere Probe, welche im Jahre 1901 am 25. Juli gesammelt war, hatte bei der nachfolgenden Untersuchung 0,424% Alkaloid im Mittel ergeben. Ich fand bei derselben Probe im Juni 1902 0,42% Alkaloid. Bei einer dritten Probe, welche im Jahre 1901 0,33% Alkaloid im Mittel gehabt hatte, fand ich 1902 ebenfalls 0,33% Alkaloid im Mittel.

Ein ein- bis zweijähriges, trockenes Aufbewahren ist demnach von keinem Einflusse auf den Alkaloidgehalt der Daturablätter.

Auch die Zeit des Einsammelns der Blätter ist ohne wesentlichen Einfluß auf den Alkaloidgehalt derselben. Ende Juli und Ende August von demselben Beete gesammelte Blätter enthielten je 0,46% Alkaloid. Blätter eines anderen Beetes, die Anfang September und Anfang Oktober gesammelt wurden, enthielten 0,30 bezw. 0,39% Alkaloid.

Eine ergiebige Düngung mit Chilisalpeter erwies sich ebenfalls ohne besonderen Einfluß auf den Alkaloidgehalt der Daturablätter, da in den Blättern des gedüngten Beetes 0,50%, in denen des ungedüngten Beetes 0,49% Alkaloid gefunden wurde. In den Samen der von dem gedüngten und von dem ungedüngten Beete geernteten Pflanzen war kein Unterschied in dem Alkaloidgehalte zu konstatieren, beide enthielten 0,34% Alkaloid.

Bei der Untersuchung junger und alter Blätter derselben Pflanze ergab sich ebenfalls kaum eine Differenz im Alkaloidgehalt.

102 Stück junge, am 25. August 1902 gesammelte, an der Basis noch gelb gefärbte Blätter von 5—10 cm Länge enthielten 0,48% Alkaloid. 56 Stück normaler Blätter derselben Pflanzen mit etwa 15 cm langer Spreite enthielten 0,49% Alkaloid. In beiden Fällen wurden die ganzen Blätter mit den Stielen untersucht.

Bei einem weiteren Versuche, welcher sich auf Pflanzen eines anderen Beetes erstreckte, wurde am 25. August 1902 von 168 jungen, 5—10 cm langen Blättern die eine Blatthälfte abgeschnitten. Die andere Blatthälfte ließ ich mit der Mittelrippe an der Pflanze sitzen, um sie am 7. Oktober scharf an der Mittelrippe abzuschneiden. Die Blattfläche war jetzt 15—22 cm lang und 7—10 cm breit. Die getrockneten Teile ergaben bei der Untersuchung folgendes:

die junge Blatthälfte enthielt	0,52%	Alkaloid,
die ausgewachsene Blatthälfte enthielt . . .	0,59 „	„
Mittelrippe und Blattstiel enthielt	1,40 „	„

Der Alkaloidgehalt hatte somit auch unter diesen ungünstigen Bedingungen keine wesentliche Verschiebung erlitten; derselbe hatte sich, entsprechend dem Flächenwachstume, weiter entwickelt.

Molle (l. c.) hat mikrochemisch nachgewiesen, daß die Laubblätter der *Datura Stramonium* viel Alkaloid in der Epidermis der Blattoberseite enthalten, daß sich dagegen in der Blattunterseite nur wenig davon vorfindet. Auch im Mesophyll ist wenig oder gar kein Alkaloid vorhanden, während die Gefäßbündel viel davon enthalten. Meine quantitativen Untersuchungen über die Verteilung des Alkaloids in der Nervatur und in dem Assimilationsgewebe ausgewachsener Blätter haben diese Angaben bestätigt.

Ich löste von 54 Daturablättern, deren Dimensionen die bezüglichen Literaturangaben wesentlich übertrafen (Länge der Blattspreite bis 35 cm, deren Breite bis 30 cm, Blattstiellänge bis 15 cm), Mittel- und Sekundärnerven sorgfältig heraus, trocknete Blattstiele, Nervatur und Assimilationsgewebe gesondert und bestimmte dann den Gehalt an Alkaloid. Es wurde gefunden:

Assimilationsgewebe	0,4828; 0,4753%.
Nerven	1,3868; 1,3920; 1,3920%.
Blattstiele	0,690%.

Die Blätter der *Datura Stramonium* sind häufig asymmetrisch entwickelt. Diese Asymmetrie erstreckt sich nicht nur auf die Verschiedenheit in dem Umfange, sondern auch auf das Gewichtsverhältnis zwischen Assimilationsgewebe und Nervensubstanz. Bei vier asymmetrischen Laubblättern ermittelte ich an Trockensubstanz für Sekundärnerven und Assimilationsgewebe folgende Werte, bei denen das Gewicht der Nerven gleich 1 gesetzt ist und a die größere, b die kleinere Blatthälfte bedeutet:

1. a) 1:9; b) 1:16,5
2. a) 1:9; b) 1:11,3
3. a) 1:10,3; b) 1:13,8
4. a) 1:12: b) 1:10,5.

Hiernach enthält somit die kleinere Blatthälfte zumeist eine größere Menge Assimilationsgewebe im Vergleich zu dem Gewichte der Sekundärnerven.

Um zu konstatieren, ob bei Blatthälften, die an verschiedenen Tagen ohne künstliche Verdunkelung gesammelt waren, ein Unterschied im Alkaloidgehalt auftritt, sammelte ich am 25. August 1902, nachmittags 5 Uhr, die eine Hälfte, die andere dagegen 3 Tage später zu derselben Tageszeit. Die Mittelrippen und Blattstiele wurden hierbei gesondert. Bei der Untersuchung der sorgfältig getrockneten Blätter zeigte sich nur ein sehr geringer Unterschied im Alkaloidgehalte der beiden, je aus einem Gemisch kleiner und großer Blatthälften bestehenden

Teile. Ich fand: in der einen Blatthälfte im Mittel 0,33 % Alkaloid, in der anderen, nach 3 Tagen gesammelten, im Mittel 0,39 % Alkaloid. Die Mittelnerven enthielten 1,65, die Blattstiele 0,96 % Alkaloid.

Eine vermehrte Alkaloidproduktion war somit durch die Verletzung des Blattes kaum eingetreten.

Um auch den Einfluß von Tag und Nacht auf die Menge des von voll entwickelten Blättern produzierten Alkaloids festzustellen, schnitt ich am 30. Juli 1902 um 5½ Uhr etwa 100 Blatthälften (als ein Gemisch von kleinen und großen Hälften) dicht am Mittelnerv entlang ab und ließ so die andere Hälfte mit dem Mittelnerven stehen, um sie dann am nächsten Morgen um 4½ Uhr dicht am Mittelnerven abzuschneiden. Blattstiel und Mittelnerven blieben hierauf noch 8 Wochen lang stehen. Ich fand nach dem Trocknen:

in den abends gesammelten Blatthälften im Mittel . 0,48 % Alkaloid,
„ „ morgens „ „ „ „ . 0,40 „ „

Bei dem folgenden Versuche schnitt ich von 100 Blättern die eine Blatthälfte dicht am Mittelnerven am Abend des 8. August um 6 Uhr ab, ließ die andere Blatthälfte am Mittelnerven an der Pflanze stehen, schloß sie aber durch Einstecken in innen mit Stanniolpapier vollständig ausgekleidete Papierdüten völlig vom Lichte ab. Nach dreitägiger Verdunkelung sammelte ich dann auch diese Blatthälfte, sowie Mittelrippe und Blattstiel.

Ich fand in der einen Sorte Blatthälften im Mittel 0,51 % Alkaloid, in den nach dreitägiger Verdunkelung gesammelten Blatthälften im Mittel 0,51 % Alkaloid, in den Mittelnerven und Blattstielen 1,44 % Alkaloid.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß in der Nacht oder bei künstlichem Lichtabschluß kein Alkaloid aus den Blättern abgeführt wird. Auch wird bei Tage die Menge des Alkaloides in ausgewachsenen Blättern nicht vermehrt, da ich sonst bei dem Versuche, bei welchem ich ohne Verdunkelung die zweiten Blatthälften noch drei Tage lang stehen ließ, erheblich mehr Alkaloid in diesen Blatthälften hätte finden müssen. Ferner müßten die später im Jahre angestellten Versuche höhere Gehaltszahlen für die schon früher vollentwickelten Blätter derselben Pflanzen geliefert haben.

Diese bei *Datura Stramonium* gemachten Beobachtungen stehen nicht im Einklange mit den Angaben, welche J. P. Lotsy[1]) über die Alkaloidproduktion von Cinchona macht. Lotsy will auf Grund einer, allerdings wenig exakten Untersuchungsmethode den Beweis erbracht haben, daß am Tage das Alkaloid in den Cinchonablättern gebildet und nachts von dort nach dem Stamme abgeführt wird.

[1]) Mededelingen uit's Lands plantentuin, Batavia 1899, 26.

6. Kelch, Kronen-Röhre und Stempel.

Bezüglich des Sitzes des Alkaloids in den Fortpflanzungsorganen der *Datura Stramonium* gibt Molle (l. c.) an, daß sich viel Alkaloid in den Anlagen der Blütenteile findet. In der Blumenkrone und in den Staubblättern nimmt dasselbe schnell ab, aber es verbleibt in sehr beträchtlicher Menge im Fruchtknoten und besonders in der Epidermis.

Zur Ergänzung dieser mikrochemischen Befunde können die nachstehenden Resultate der quantitativen Untersuchungen des floralen Teiles von *Datura Stramonium* dienen. Ich sammelte während des Juli und August 1901 aufgeblühte Blüten, trennte sie in Kronenröhre, Kelchröhre und Stempel, d. h., Fruchtknoten mit anhängendem Kelchrest, der bei der Entwickelung der Frucht als nach unten umgeschlagene Manschette auswächst, Blütenstiel und Griffel mit Narbe. Von den Kelchröhren wurden 2,15 g, von den Stempeln 3,56 g nach der Perforationsmethode, von den Kronenröhren 1,5 g nach derselben und 5 g nach der sonst angewandten Ausschüttelungsmethode untersucht.

In den sorgfältig getrockneten Materialien wurde gefunden:

	Auf 100 g gehen Stück	100 g enthalten g Alkaloid	100 Stück enthalten g Alkaloid
Kelchröhren	5780	0,301	0,0052
Kronenröhren	1940	0,43	0,022
Stempel	3243	0,54	0,017

Alkaloidgehalt der einzelnen Pflanzenteile.

Im nachstehenden möge noch eine Zusammenstellung des Alkaloidgehaltes der verschiedenen Teile von Daturapflanzen der gleichen Rasse und desselben Jahres Platz finden, die ungefähr ein Bild von der Verteilung der Alkaloide in der Einzelpflanze gibt.

Der Ausgangssamen enthielt	0,33%	Alkaloid
die Hauptwurzeln enthielten	0,10 „	„
die Wurzelzweige enthielten	0,25 „	„
die Hauptachse enthielt	0,09 „	„
die Achsenzweige höchster Ordnung enthielten	0,36 „	„
die Blätter enthielten	0,39 „	„
die Stempel enthielten	0,54 „	„
die Blumenkronen enthielten	0,43 „	„
die Kelchröhren enthielten	0,30 „	„
die reifen Perikarpien enthielten	0,082%	„
die Plazenten der reifen Früchte enthielten .	0,28%	„

der reife Samen enthielt . . . . . 0,48% Alkaloid
die aus diesen Samen erwachsenen Keimlinge enthielten . . . . . 0,67 „ „

Die Verteilung des Alkaloides in den einzelnen Teilen der Laubblätter von Pflanzen des folgenden Jahres war folgende. Ich fand

im Assimilationsgewebe . . . . . 0,48% Alkaloid
in Mittel- und Sekundärnerven . . . . . 1,39 „ „
in den Blattstielen . . . . . 0,69 „ „

Nach den in der Literatur vorliegenden mikrochemischen Angaben findet sich die Hauptmenge des Alkaloides in der Nähe der Vegetationspunkte, in den Parenchymzellen, in der nächsten Umgebung der Siebteile und in den peripheren Gewebepartien. Die von mir ausgeführten quantitativen Untersuchungen haben diese Beobachtungen bestätigt, soweit dies überhaupt möglich ist. Alle Organe mit relativ viel Parenchymgewebe zeigten einen höheren Alkaloidgehalt. Nur das Assimilationsparenchym hatte im Verhältnis dazu einen geringen Alkaloidgehalt, der vielleicht ganz auf die beigemischte Nervatur zurückzuführen war, wie die Untersuchung der Blatthälften mit herausgetrennter Sekundärnervatur lehrte. Die zarten Keimpflänzchen haben den höchsten Alkaloidgehalt.

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institute der Herzoglichen technischen Hochschule zu Braunschweig.
Von H. Beckurts.

Ueber elektrolytische Bestimmung kleiner Arsenmengen.

Von H. Frerichs und G. Rodenberg.

(Eingegangen den 16. V. 1905)

Ueber die elektrolytische Bestimmung kleiner Arsenmengen sind in letzter Zeit, namentlich von englischen Chemikern, verschiedene Arbeiten veröffentlicht worden.

Das Verfahren beruht bekanntlich darauf, durch Elektrolyse das vorhandene Arsen in Arsenwasserstoff überzuführen, welcher alsdann durch ein Marsh'sches Glührohr, oder in eine ammoniakalische Silbernitratlösung geleitet wird. Im ersteren Falle sollte die vorhandene Arsenmenge aus der Größe des gebildeten Spiegels durch Vergleich mit Spiegeln aus bestimmten Arsenmengen festgestellt

werden. Vor kurzem wurde von C. Mai und H. Hurt[1]) eine Methode bekanntgegeben, nach welcher der gebildete Arsenwasserstoff durch eine bestimmte Menge ammoniakalischer $^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$ Normal-Silbernitratlösung geleitet, das ausgeschiedene Silber abfiltriert, und im Filtrat der Ueberschuß an Silbernitrat durch Titration nach Volhard bestimmt wird. Aus der verbrauchten Menge Silbernitrat läßt sich alsdann die vorhanden gewesene Arsenmenge berechnen, indem 1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung = 1,655 mg As_2O_3 oder = 1,916 mg As_2O_5 entspricht, nach folgender Gleichung: $AsH_3 + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O = As(OH)_3 + 6\,Ag + 6\,HNO_3$.

Kurz bevor diese Arbeit veröffentlicht wurde, hatten auch wir schon Versuche in der gleichen Richtung unternommen. Es wurde bei diesen Versuchen mit dem von S. R. Trotman[2]) empfohlenen Apparate gearbeitet. Als Absorptionsgefäß wurden verschiedene Vorrichtungen probiert. Einmal wurden mehrere kleine Waschflaschen hintereinander geschaltet; vier solcher genügten, denn in diesem Falle war in der letzten Flasche keine Reduktion mehr eingetreten. Alsdann wurde der Inhalt der Waschflaschen in ein 100 ccm-Kölbchen gespült und nach dem Auffüllen auf 100 ccm filtriert. Vom Filtrate wurden 50 ccm nach dem Ansäuern mit Salpetersäure nach Volhard titriert.

Bei diesem Verfahren wurden meistens etwas zu hohe Resultate erhalten; wurde jedoch das Gasgemisch von Arsenwasserstoff und Wasserstoff zunächst durch wenig Natronlauge gewaschen, so wiesen die Resultate gute Genauigkeit auf und waren auch übereinstimmend. Bei Anwendung von 0,02 g As_2O_3 wurden 0,0206, 0,0204 und 0,0203 g gefunden. Immerhin war aber die Anwendung von vier Waschflaschen recht umständlich.

Weitere Versuche wurden alsdann unternommen mit Benutzung eines Geisler'schen Kaliapparates. Die Ausspülung desselben nach Beendigung der Absorption war jedoch sehr unbequem, auch wurden in allen Fällen zu hohe Resultate erhalten. Wahrscheinlich gelang es nicht, das unzersetzte Silbernitrat ohne Verlust aus dem Kaliapparat in den 100 ccm-Kolben überzuspülen. Ebenso wenig eignete sich der Liebig'sche Kaliapparat.

Bei dem Trotman'schen Apparat war es besonders unangenehm, daß das Pergamentpapier, welches als Diaphragma vorgesehen ist, wenig haltbar war. Dagegen hat der Apparat den Vorzug, daß die Reduktion bei Anwendung von bis zu 0,02 g As_2O_3 innerhalb einer halben Stunde quantitativ beendet ist.

[1]) Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 1905, 193.

[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1904, 23, 177.

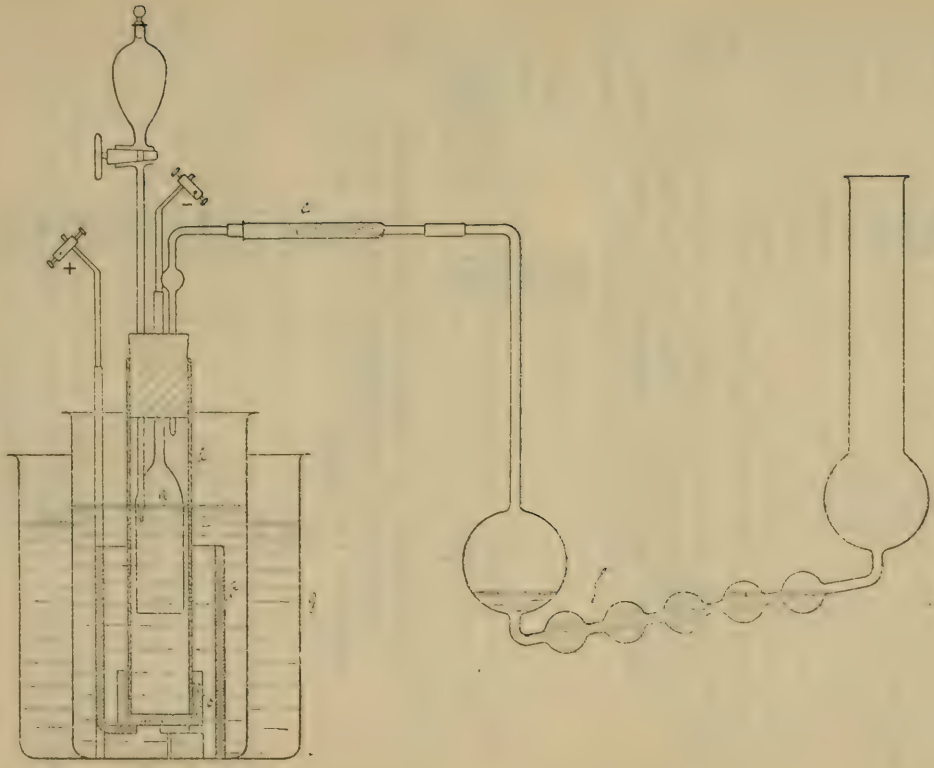
Inzwischen wurde das Erscheinen der Arbeit von C. Mai und H. Hurt in der Zeitschrift für Untersuchungen der Nahrungs- und Genußmittel angekündigt. Aus diesem Grunde stellten wir unsere Versuche einstweilen ein.

Mai und Hurt gaben auf Grund ausführlicher Untersuchungen einen Apparat an, welcher aus einem U-förmigen Rohr besteht, dessen Schenkel mit Gummistopfen verschlossen sind. Durch den einen Gummistopfen führt ein zweimal gebogenes Trichterrohr, sowie die Anode, durch den anderen ein Trichterrohr mit Glashahn, das Gasableitungsrohr und die Kathode. Als Elektroden dienen Bleiplatten aus reinstem Blei in etwa 1—2 mm Stärke. Das entwickelte Gas wird alsdann durch ein kleines Glasrohr geleitet, welches mit Bleiessig getränkte Bimssteinstücke enthält. Als Absorptionsgefäß dient ein besonders konstruiertes Kugelrohr mit 5—6 Kugeln, ähnlich einer Peligot'schen Röhre mit mehreren Kugeln, wobei die Kugeln sich nach und nach bis etwa 2 cm von der Horizontalen erheben. Das U-Rohr wird mit 12%iger Schwefelsäure etwa zur Hälfte gefüllt. Die Verfasser fanden, daß sowohl Arsentrioxyd, als auch Arsenpentoxyd zu Arsenwasserstoff quantitativ reduziert wurden, jedoch wurde bei Anwendung von 0,25—0,02 mg arseniger Säure, bezw. Arsensäure, etwa dreistündige Stromeinwirkung erfordert.

Versuche, die wir mit diesem Apparat anstellten, ergaben dessen Brauchbarkeit. Als besonders praktisch erwies sich das Absorptionsrohr.

Wenig vorteilhaft erschien uns aber bei dem Verfahren die lange Zeit, welche zur vollständigen Reduktion nötig ist, besonders da bei unseren früheren Versuchen mit dem Trotman'schen Apparate nur eine halbstündige Stromeinwirkungsdauer erforderlich war. Da aber bei dem Trotman'schen Apparat das Pergamentpapier so schnell zerstört wird, suchten wir nach einem Ersatz für dasselbe. Mai und Hurt hatten bereits mit Tonzellen Versuche angestellt, die aber Verluste an Arsen ergaben, da Arsen von denselben hartnäckig zurückgehalten wurde.

Als zweckmäßig fanden wir folgende Konstruktion des Apparates: Eine Tonzelle von etwa 3—4 cm Durchmesser wurde in der Höhe von etwa 5 cm abgeschnitten und alsdann ein passendes Glasrohr von 20 cm Länge mit einem Kautschukkitt eingekittet. Die Röhre wurde durch einen Gummistopfen verschlossen, durch den Tropftrichter, Kathode und Gasableitungsrohr führten. Im übrigen wurde die Anordnung des Trotman'schen Apparates mit kleinen Aenderungen beibehalten (siehe Abbildung). Das Gasgemisch wurde alsdann durch ein Glasröhrchen geleitet, welches mit Bleiessig getränkte Bimssteinstückchen enthielt, und dann die von Mai und Hurt empfohlene Absorptionsröhre gebraucht.



ca. ¼ natürlicher Größe.

a Kathode. *b* Glaszylinder, welcher in die poröse Tonzelle *c* eingekittet ist. *d* Anode, bestehend aus einer Bleiplatte, welche den Zylinder *b* nicht vollständig umgibt. Um zu verhindern, daß die Tonzelle auf dem Boden des Becherglases steht, ist die Bleiplatte an dem unteren Ende mehrfach etwa 1 cm eingeschnitten. Einzelne der Abschnitte sind alsdann nach innen gebogen. *e* ist ein Glasrohr, gefüllt mit Bimssteinstücken, welche mit Bleiessig getränkt sind. *f* Absorptionsgefäß. *g* Gefäß mit Kühlwasser.

Die unter Anwendung einer Stromstärke von 2—3 Ampère bei 16 Volt Spannung erhaltenen Resultate sind die folgenden:

I. Apparat mit Diaphragma aus porösem Ton.

Angewandt	21,0	mg	As_2O_5;	gefunden	21,018	mg	As_2O_5.
„	21,0	„	„	„	21,148	„	„
„	21,0	„	„	„	20,936	„	„
„	21,0	„	„	„	21,018	„	„
„	21,0	„	„	„	21,068	„	„
„	10,5	„	„	„	10,426	„	„
„	10,5	„	„	„	10,592	„	„
„	2,0	„	„	„	2,060	„	„
„	2,0	„	„	„	1,950	„	„
„	1,0	„	„	„	0,987	„	„
„	1,0	„	„	„	0,980	„	„
„	0,2	„	„	„	0,207	„	„
„	0,2	„	„	„	0,207	„	„
„	0,1	„	„	„	0,115	„	„
„	0,1	„	„	„	0,106	„	„

Stromeinwirkungsdauer ½ Stunde.

II. Apparat mit Diaphragma aus porösem Ton.
Arsenpentoxyd ohne vorherige Reduktion mit SO_2.

Angewandt	15,0	mg	As_2O_5;	gefunden	6,514	mg	nach	1 Stunde
„	15,0	„	„	„	10,155	„	„	2 Stunden
„	15,0	„	„	„	14,950	„	„	3 „
„	7,5	„	„	„	3,166	„	„	1 Stunde
„	7,5	„	„	„	7,465	„	„	3 Stunden
„	1,5	„	„	„	0,345	„	„	1 Stunde
„	1,5	„	„	„	0,767	„	„	2 Stunden
„	1,5	„	„	„	1,485	„	„	3 „

III. Apparat mit Diaphragma aus porösem Ton.
Arsenpentoxyd nach vorheriger Reduktion mit SO_2.

Angewandt	15,0	mg	As_2O_5;	gefunden	15,014	mg	As_2O_5.
„	15,0	„	„	„	15,022	„	„
„	15,0	„	„	„	14,965	„	„
„	15,0	„	„	„	15,014	„	„
„	1,7	„	„	„	1,724	„	„
„	1,7	„	„	„	1,686	„	„
„	0,85	„	„	„	0,843	„	„
„	0,85	„	„	„	0,838	„	„
„	0,17	„	„	„	0,164	„	„
„	0,17	„	„	„	0,162	„	„
„	0,085	„	„	„	0,083	„	„
„	0,085	„	„	„	0,080	„	„

Stromeinwirkungsdauer ½—1 Stunde.

IV. Apparat nach Mai und Hurt ohne Diaphragma.

Angewandt	0,10	mg	As_2O_3;	gefunden	0,103	mg	As_2O_3.
„	0,20	„	„	„	0,185	„	„
„	0,20	„	„	„	0,192	„	„
„	0,50	„	„	„	0,497	„	„
„	0,50	„	„	„	0,465	„	„
„	1,00	„	„	„	0,660	„	„
„	2,00	„	„	„	1,324	„	„

Stromeinwirkungsdauer 3 Stunden.

Aus den Resultaten unserer Versuche ergibt sich, daß bei Anwendung eines Diaphragmas arsenige Säure auch in Mengen von 20 mg in einer halben Stunde quantitativ in Arsenwasserstoff übergeführt wird. Liegt Arsensäure vor, so ist es zweckmäßig, zunächst durch Schwefeldioxyd eine Reduktion zu arseniger Säure herbeizuführen, anderenfalls erfordert die quantitative Ueberführung der Arsensäure in Arsenwasserstoff eine erheblich längere Zeit, z. B. 3 Stunden für 15 mg As_2O_5. Wendet man den von Mai und Hurt vorgeschlagenen Apparat ohne Diaphragma an, so werden sehr geringe Mengen arseniger Säure, bis zu 0,5 mg, in drei Stunden in Arsenwasserstoff übergeführt; bei mehr als 1 mg arseniger Säure ist in drei Stunden die Reduktion noch nicht beendet, während mit Diaphragma selbst 20 mg schon in einer halben Stunde in Arsenwasserstoff übergeführt werden. Die Anwendung eines Diaphragmas ist also vorzuziehen[1]).

Mitteilung aus der pharmazeutischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität Greifswald.

Die titrimetrische Bestimmung der Chlorate und Bromate.

Von M. Scholtz.

(Eingegangen den 16. V. 1905.)

Die titrimetrische Bestimmung des chlorsauren Kalis wird gewöhnlich auf jodometrischem Wege ausgeführt, indem man das Salz mit Salzsäure erwärmt und das entweichende Chlor in Jodkaliumlösung leitet. Diese Methode ist umständlich und wenig genau, was auf die Bildung von Perchlorat zurückgeführt wird. Man gelangt aber

[1]) Weitere Mitteilungen über die Bestimmung des Arsens in Gespinsten und Geweben nach der elektrolytischen Methode werden demnächst erfolgen. H. Beckurts.

zu einer sehr einfachen Bestimmung chlorsaurer Salze durch Reduktion der Chlorsäure durch salpetrige Säure, worauf sich das Chlor in der üblichen Weise mit Silberlösung titrieren läßt. In dem soeben erschienenen 7. Hefte der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft veröffentlichen Jannasch und Jahn verschiedene Methoden der Reduktion des Kaliumchlorats zum Zwecke der gewichtsanalytischen Bestimmung[1]); unter anderem erreichen sie die Reduktion durch Erhitzen des Chlorats mit konzentrierter Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf 275° oder durch Einwirkung roter, rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur. In beiden Fällen wird die Reduktion durch die niederen Oxyde des Stickstoffs bewerkstelligt. Die nachfolgend beschriebene maßanalytische Methode war zur Zeit des Erscheinens der Arbeit von Jannasch und Jahn schon ausgearbeitet.

Säuert man eine verdünnte wässerige Lösung von Kaliumchlorat mit Salpetersäure an und setzt etwas Natriumnitrit hinzu, so ist das Chlorat nach kurzer Zeit vollständig zu Chlorid reduziert, sodaß das Chlor durch Silbernitrat quantitativ gefällt wird. Da die Lösung freie Salpetersäure enthält, so kann das Chlor nach der Volhard'schen Methode titriert werden. Eine große Zahl von Versuchen, die ich zur Ermittelung der geeigneten Bedingungen anstellte, haben gezeigt, daß nach fünf Minuten langem Stehen der Mischung bei Zimmertemperatur die Reduktion noch nicht völlig beendet ist, nach 10 Minuten war sie in allen Fällen vollständig, sodaß die Titrationen dann stets übereinstimmende Resultate lieferten. Will man sehr vorsichtig sein, so wird man die Lösung eine Viertelstunde stehen lassen, ehe man zur Titration schreitet. Sehr schnell geht die Reduktion beim Erwärmen vor sich, doch ist dies zwecklos, da die Titration bei der Volhard-schen Methode nicht in heißer Lösung vorgenommen werden kann, und mithin die Abkühlung abgewartet werden muß.

Bei der Beschreibung seiner Methode der Silberbestimmung durch Lösen des Silbers in Salpetersäure und Titration mit Rhodanammoniumlösung sagt Volhard:

„Man hat ferner zu beachten, daß 1. durch salpetrige Säure bei gewöhnlicher Temperatur, 2. durch Salpetersäure in der Wärme die Rhodanwasserstoffsäure oxydiert und die Farbe des Eisenrhodanids zerstört wird“[2]).

Wenngleich nun die salpetrige Säure zur Reduktion der Chlorsäure verbraucht wird, so wird die Flüssigkeit naturgemäß stets einen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1576.
[2]) Liebig's Annalen d. Chem. 190, 8 (1878).

Ueberschuß davon enthalten müssen, und es war daher zunächst festzustellen, wie weit die geringen Mengen, die hier in Betracht kommen, das Resultat beeinflussen können, und ob es erforderlich ist, auch die letzten Reste der salpetrigen Säure zu entfernen. Versetzt man 100 ccm destilliertes Wasser mit 10 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2, 10 ccm einer zehnprozentigen Natriumnitritlösung und 10 ccm einer $^1/_{10}$ Normal-Chlornatriumlösung und bestimmt nun das Chlor durch Zufügen eines Ueberschusses von $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung und Zurücktitrieren des Silbers durch Rhodanammoniumlösung mit Eisenalaun als Indikator, so stellt sich heraus, daß das Resultat nicht von demjenigen abweicht, das man erhält, wenn man den Zusatz des Natriumnitrits unterläßt. Die vom Rhodaneisen herrührende lichtbraune Färbung der Flüssigkeit, die das Ende der Reaktion anzeigt, ist allerdings im ersten Falle weniger beständig, doch hält sie sich immerhin einige Minuten, sodaß die Genauigkeit der Titration dadurch nicht beeinträchtigt wird. Da die Reduktion der Chlorsäure nach der Gleichung verläuft:

$$HClO_3 + 3\,HNO_2 = HCl + 3\,HNO_3,$$

so vermag 1 g Natriumnitrit beinahe 0,6 g Kaliumchlorat zu reduzieren; verwendet man nun zu jeder Bestimmung 0,2—0,3 g Kaliumchlorat und 10 ccm der 10%igen Natriumnitritlösung, so enthält die Flüssigkeit nach beendeter Reduktion etwa nur die Hälfte der salpetrigen Säure, die in der soeben erwähnten Kontrollflüssigkeit vorhanden war, kann also keinen schädlichen Einfluß mehr ausüben. Es ist natürlich leicht, die salpetrige Säure zu entfernen, doch lieferten die hiernach vorgenommenen Titrationen ganz dasselbe Resultat, wie die direkt angestellten. Zur Befreiung der Flüssigkeit von salpetriger Säure stehen zwei Wege offen. Einmal kann man sie durch Abdampfen entfernen, oder man kann sie durch Zusatz eines Oxydationsmittels, wie Kaliumpermanganat, in Salpetersäure überführen. Der erste Weg ist nicht zweckmäßig, da hierbei Verluste an Chlor eintreten; sehr einfach aber läßt sich die salpetrige Säure beseitigen, wenn man zu der sauren Flüssigkeit eine konzentrierte Lösung von Kaliumpermanganat so lange zutropfen läßt, bis die Entfärbung nur noch sehr träge stattfindet. Bleibt die Rotfärbung infolge Zusatzes eines Ueberschusses von Kaliumpermanganat bestehen, so läßt sie sich durch einen Tropfen der Nitritlösung wieder beseitigen, sodaß man eine wasserhelle Flüssigkeit erhält. Das Resultat der auf diesem Wege ausgeführten Bestimmungen unterscheidet sich indessen nicht von demjenigen, das ohne Permanganatzusatz erhalten wurde.

Für die Ausführung einer Kaliumchloratbestimmung ergibt sich demnach die folgende Vorschrift:

0,2—0,3 g des Salzes werden in ca. 100 ccm Wasser gelöst und der Lösung 10 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 und 10 ccm einer 10%igen Natriumnitritlösung zugefügt. Nachdem die Flüssigkeit bei Zimmertemperatur 15 Minuten gestanden hat, gibt man 30 ccm $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung und 5 ccm gesättigter Eisenalaunlösung hinzu und bestimmt den Ueberschuß der Silberlösung mit $^1/_{10}$ Normal-Rhodanammoniumlösung.

Da ein Molekül $KClO_3$ ein Atom fällbares Chlor liefert, und das Molekulargewicht des chlorsauren Kalis 122,45 beträgt, so entspricht 1 ccm der Silberlösung 0,012245 g $KClO_3$, 30 ccm Silberlösung würden also zur Bestimmung von 0,367 g Kaliumchlorat ausreichen.

Von den zahlreichen, auf diesem Wege ausgeführten Kontrollbestimmungen mögen nur die vier letzten angeführt sein:

0,3010 g $KClO_3$ wurden in 100 ccm Wasser gelöst, je 10 ccm Salpetersäure und Natriumnitritlösung zugegeben, nach 15 Minuten mit 30 ccm Silberlösung und 5 ccm Eisenalaunlösung versetzt und mit Rhodanlösung bis zur bleibenden Rotfärbung titriert. Es wurden verbraucht 5,5 ccm Rhodanlösung, zur Ausfällung des Chlors waren mithin 24,5 ccm Silberlösung erforderlich. Dies entspricht 0,3001 g $KClO_3$.

0,2168 g $KClO_3$. Zur Rücktitration wurden verbraucht 12,3 ccm Rhodanlösung, mithin zur Ausfällung des Chlors 17,7 ccm $AgNO_3$-Lösung = 0,2168 g $KClO_3$.

0,2250 g $KClO_3$. Zur Rücktitration verbraucht 11,7 ccm Rhodanlösung, zur Ausfällung des Chlors 18,3 ccm Silberlösung = 0,2254 g $KClO_3$.

0,3606 g $KClO_3$. Hier wurden 40 ccm Silberlösung zugegeben. Zur Rücktitration verbraucht 10,6 ccm Rhodanlösung, also zur Ausfällung des Chlors 29,4 ccm Silberlösung = 0,3601 g $KClO_3$.

Ist das Kaliumchlorat chloridhaltig, so wird man den Gehalt an Chlorid in einer besonderen Probe durch direkte Titration mit Silberlösung ermitteln. Die Titration nach der Einwirkung der salpetrigen Säure gibt natürlich den Chlorgehalt sowohl des Chlorats, wie den des Chlorids, nicht aber den etwa vorhandenen Perchlorats, da dieses in wässeriger Lösung durch salpetrige Säure nicht reduziert wird. Man könnte auch daran denken, den Gehalt des Salzes an Chlorid und Chlorat in derselben Probe zu bestimmen, indem man vor dem Zusatz von Natriumnitrit und Salpetersäure in der neutralen Lösung den Chloridgehalt mit Silberlösung und Kaliumchromat als Indikator ermittelt, dann die Nitritlösung und Salpetersäure zufügt und nach 15 Minuten den Gehalt an Chlorat feststellt, doch scheint das nicht empfehlenswert, da das bei der ersten Titration ausgefallene Chlorsilber durch die Einwirkung der salpetrigen Säure allmählich grau wird, wodurch bei der zweiten Titration die Erkennung der Rotfärbung erschwert wird. Ich hatte bei diesen Versuchen einen Mehr-

verbrauch von $^1/_{10}$—$^8/_{10}$ ccm der Rhodanammoniumlösung, wodurch die Menge des gefundenen Chlors zu gering ausfällt. Hingegen ist das Resultat sehr genau, wenn das Chlorid in einer besonderen Probe bestimmt wird.

0,2572 g $KClO_3$ und 0,0895 g KCl wurden gelöst und nach Zusatz von Kaliumchromat mit Silberlösung titriert. Es wurden verbraucht 12,05 ccm, entsprechend 0,08989 g KCl. Ebenfalls 0,2572 g $KClO_3$ und 0,0895 g KCl wurden in 100 ccm Wasser gelöst, wie oben beschrieben mit Salpetersäure und Natriumnitrit versetzt, nach ¼ Stunde 40 ccm Silberlösung zugegeben und mit Rhodanlösung titriert. Es wurden 7,0 ccm Rhodanlösung verbraucht, zur Ausfällung des Chlors waren also 33,0 ccm Silberlösung erforderlich. Zieht man hiervon die bei der ersten Bestimmung für das Chlorid verbrauchten 12,05 ccm ab, so ergeben sich für die Ausfällung des dem Chlorat entstammenden Chlors 20,95 ccm Silberlösung = 0,2566 g $KClO_3$.

Da bei einem stark chloridhaltigem Chlorat die erforderliche Menge Silberlösung natürlich beträchtlich größer ist, wie bei annähernd reinem Chlorat, so kann man, um zu vermeiden, daß man zu wenig Silberlösung zugibt, natürlich auch vor dem Zusatz der Silberlösung die Eisenalaunlösung und einige Tropfen der Rhodanlösung zufließen lassen und nun Silberlösung bis zum Verschwinden der Rotfärbung zugeben und mit Rhodanlösung zurücktitrieren. Ich erhielt indessen hierbei nur gute Resultate, wenn ich wenigstens 5 ccm Silberlösung mehr zufließen ließ, als zum Verschwinden der Rotfärbung erforderlich ist.

Ist das Natriumnitrit chlorhaltig, so läßt sich der daraus entstehende Fehler sehr leicht beseitigen, indem man die Titration zunächst ohne Zusatz von chlorsaurem Kali ausführt und die hierbei verbrauchte Silberlösung in Rechnung zieht.

Ganz dasselbe Verfahren, wie für die Bestimmung der Chlorate ist auch für die Bromate anwendbar. Beim Zufließen der Nitritlösung zur salpetersauren Lösung des Bromats macht sich eine vorübergehende Gelbfärbung infolge Ausscheidung von Brom bemerkbar, die aber sofort wieder verschwindet. Bleibt sie bestehen, so fehlt es an Nitrit, was aber bei Innehaltung der oben angegebenen Mengenverhältnisse nie der Fall ist. Es vollziehen sich hier außer der Reaktion:

$$HBrO_3 + 3\,HNO_2 = HBr + 3\,HNO_3$$

offenbar noch die beiden andern:

$$HBrO_3 + 5\,HBr = 6\,Br + 3\,H_2O \text{ und}$$
$$2\,Br + HNO_2 + H_2O = 2\,HBr + HNO_3.$$

Die Reduktion der Bromsäure geht wesentlich schneller von statten, wie die der Chlorsäure, so daß die Titration hier stets schon nach fünf Minuten ausgeführt werden kann.

0,3512 g $KBrO_3$, in 100 ccm Wasser gelöst, mit 10 ccm Salpetersäure und 10 ccm Natriumnitritlösung versetzt. Nach 5 Minuten wurden 30 ccm Silberlösung und 5 ccm Eisenalaunlösung zugefügt. Zur Rücktitration des Silbers waren 9,1 ccm Rhodanlösung erforderlich, mithin zur Ausfällung des Broms verbraucht 20,9 ccm Silberlösung. 1 ccm $^1/_{10}$ $AgNO_3$-Lösung entspricht 0,0167 g $KBrO_3$, also 20,9 ccm = 0,3490 g $KBrO_3$.

0,1921 g $KBrO_3$, ebenso behandelt, erfordern 18,5 ccm Rhodanlösung, mithin zur Ausfällung des Broms verbraucht 11,5 ccm Silberlösung = 0,1920 g $KBrO_3$.

Jodsäure wird durch salpetrige Säure nicht reduziert, doch besitzen wir zur maßanalytischen Bestimmung der Jodate eine einfache und genaue jodometrische Methode.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

71. Ueber Balata.

Von A. Tschirch und E. Schereschewski.

(Eingegangen den 16. V. 1905.)

Unter dem Namen Balata kommt besonders aus Holl.- und Brit.-Guyana ein Produkt in den Handel, welches den wichtigsten Ersatz der Guttapercha darstellt. Es ist daher von Interesse, dasselbe mit Rücksicht auf die bei der Guttapercha erzielten Ergebnisse einer Untersuchung zu unterwerfen, und das umsomehr, als das Objekt überhaupt noch niemals genauer untersucht ist.

Im Jahre 1857 wurde die Balata in Europa durch Bleekrode[1]) bekannt, der das Produkt nach seiner Herkunft „Guttapercha von Surinam" nannte. Die Stammpflanze ist *Mimusops globosa* Gärtn. (M. Balata Crueg.), eine Sapotacee, deren Heimat Guyana ist. In den Handel kommt das Produkt in Form von lederartigen, elastischen, außen braunen, innen ebenfalls braunen oder grauweißen Platten, die bei 49—50° erweichen, plastisch werden und bei 149—150° schmelzen.

Die bisherigen Untersuchungen erstreckten sich nur auf die quantitative Bestimmung des Harz- und Guttagehaltes. (Als „Harz" werden bekanntlich die alkohollöslichen Bestandteile der Guttapercha bezeichnet.) Sie sind von

---

[1]) Prof. S. Bleekrode, Guttapercha of Surinam. Journ. of soc. of Arts, London, 1857, p. 625.

Obach[1]) und Surie[2]) ausgeführt. Mit Ausnahme einer von Sperlich[3]) mitgeteilten Elementaranalyse der Gutta sind die Bestandteile der Balata überhaupt noch nicht näher untersucht worden.

Der Harzgehalt der Balata ist ein bedeutend größerer als der der Guttapercha. Während gute Guttapercha nur etwa 1 Teil Harz auf 5 Teile Gutta enthält, kommen bei Balata ungefähr 4 Teile Harz auf 5 Teile Gutta.

Obach und Surie, die sehr viele Proben verschiedener Herkunft und verschiedenen Alters untersuchten, geben darüber an:

	nach Obach	nach Surie
Wassergehalt . .	2,0— 5,3	3,8 — 4,6
Harz	34,6—40,3	40,57—43,55
Gutta	41,5—43,5	48,18—49,5
Rückstand . . .	9,9—14,5	8—10

Der Harzgehalt ist ein höherer, ja übertrifft noch den Gehalt an Gutta, wenn das Produkt mit anderen Milchsäften vermischt ist. Besonders ungünstig beeinflußt die Zusammensetzung ein häufig vorgenommener Zusatz der sogen. cow-wood-Milch von Tabernaemontana utilis einer Apocynee.

Eine Untersuchung dieses Milchsaftes ist ebenfalls von Surie ausgeführt worden. Derselbe erhielt durch Kochen des Milchsaftes behufs Koagulation eine zähe, klebrige, nicht fest werdende Substanz, die in sehr bedeutender Menge Harz, nämlich 91%, enthielt gegen nur etwa 1—2% Gutta.

Von sehr großer Bedeutung für die Zusammensetzung der Balata ist die Art und Weise ihrer Darstellung aus dem Milchsaft. Das Produkt wird auf 2 verschiedene Methoden aus dem Milchsaft gewonnen, entweder durch Kochen desselben bis zur Koagulation oder durch Eintrocknen an der Sonne. Beide Produkte sind analysiert worden[4]), und es ist die Zusammensetzung der durch Kochen hergestellten Balata = 51,7% Gutta, 48,3% Harz; das durch Eintrocknen an der Sonne gewonnene Produkt dagegen enthält 39,6% Gutta und 37,0% Harz.

Die die Balata braunfärbende Substanz, in dem ursprünglichen Milchsaft nicht vorhanden, ist nach Bleekrode Gallussäure; sie entsteht erst durch Einwirkung der Luft. In dem Milchsaft wird diese braune Färbung sofort durch Zusatz von Ammoniak hervorgerufen.

Oudemanns[5]) fand in Guttapercha aus Surinam sehr wenig Alban und etwas weißes, dem Fluavil ähnliches Harz. Ueber das Harz sagt Obach: Dasselbe bildet eine weiche, hellgelbe bis hellbraune Masse. Mit kochendem

---

[1]) Obach, Dr. E., Die Guttapercha, Dresden 1899, Steinkopf & Springer.

[2]) J. J. Surie, Untersuchung über die Balata. Pharm. Weekblad voor Nederland 1902, S. 1017.

[3]) Sitzungsber. d. k. Akad. zu Wien, 1869, Bd. 59, S. 107 u. 108.

[4]) Bull. of Miscell. Inform. of Trinidad. Botan. Departm. III, Part. XI, 1899, No. 19, p. 177—178. An analysis of sun-dried Balata Latex, durch Just, botan. Jahresber. 1899, S. 117.

[5]) Oudemanns, Scheik. Onderz. II deel, 3. Stuk, Onderz. 291 und Jahresb. d. Chem. 1859.

Alkohol behandelt fällt aus dieser Lösung bei Abkühlung das Alban als weißes, krystallinisches Pulver aus. Das Fluavil bleibt in Lösung und wird hieraus durch Verdampfen des Alkohols gewonnen. So wurde gefunden, daß das Harz aus ungefähr 2 Teilen Alban und 3 Teilen Fluavil besteht.

Surie erhält das Harz als braune, durchsichtige, feste Masse. In Methylalkohol gelöst scheidet es sich bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels als feste, weiße Masse aus.

Mit konzentrierter H_2SO_4 gibt das Harz gelbrote bis orangerote Färbung, die bei längerem Stehen oder Erwärmen in Braunrot übergeht.

Eine charakteristische Reaktion ist folgende: Wird das Harz mit Benzin kalt extrahiert und diese Lösung auf eine Schicht starker Salpetersäure gegossen, dann färbt sich die Säure gelbgrün bis smaragdgrün (bei cow-wood-Milchsaft vorübergehend rosenrot).

Von der Gutta sagt derselbe Autor. Sie bildet, sowohl durch freiwillige Verdunstung der Benzinlösung, als durch Eingießen in Alkohol gewonnen, eine weiße, wenig biegsame, harte Masse, die sich in konzentrierter H_2SO_4 mit roter bis braunroter Farbe löst.

In dem nach Ausziehen des Harzes mittelst Alkohol und der Gutta mittelst Benzin verbleibenden Rückstand erhielt Surie die Kohlehydratreaktion mit α-Naphthol-Schwefelsäure und ebenso deutlich die Reaktion auf Eiweißstoffe durch Millon's Reagens. Die Eiweißstoffe durch Bestimmung des Stickstoffes, nach der Kjeldahl'schen Methode berechnet, betrugen 41,3% dieses Rückstandes.

Doch sind mit diesen Bestandteilen der Balata weitere Untersuchungen nicht ausgeführt worden. Nur von der Gutta liegt eine Analyse vor, und zwar, wie schon erwähnt, von Sperlich.

Derselbe verwendete das aus Schwefelkohlenstoff nach Verdunstung des Lösungsmittels in Form eines weißen Häutchens zurückbleibende Material. Dasselbe wurde mehrmals mit Aetheralkohol ausgekocht, unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet und kurz vor der Analyse nochmals im Platinschiffchen bei 110° getrocknet. Er fand folgende Werte:

	1.	2.	Mittel
C =	88,34	88,64	88,49
H =	11,44	11,31	11,37.

Harries[1]), der aus gereinigten Kautschukarten durch geeignete Behandlung mit trockenem Salpetrigsäuregas Nitrosite darstellte, hat auch die Kohlenwasserstoffe aus Guttapercha und Balata daraufhin untersucht. Aber beide gaben nicht so zufriedenstellende Resultate wie die Kautschukpräparate bei der Analyse der entstandenen Nitrositkörper. Während aus Guttapercha ein Körper erhalten wurde mit den gleichen Eigenschaften und demselben Zersetzungspunkt, 160—161°, wie das aus Kautschuk dargestellte sog. „Nitrosit c", erhielt er aus der Balata-Gutta ein Nitrosit, das nach dreimaligem Lösen in Essigäther und Aether den Zersetzungspunkt 155° zeigte

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1903, 1937 und Chem.-Ztg. 1904, No. 15, S. 173.

und dessen Zusammensetzung am wenigsten gut der aufgestellten Formel $(C_{10}H_{15}N_3O_7)_2$ entsprach. Hierfür berechnet erhält man folgende Werte:

C = 41,52, H = 5,19, N = 14,53

Gefunden: C = 43,27, H = 5,74, N = 12,34 bezw. 13,67.

Er kommt zu dem Schluß, daß man hiernach vielleicht die Balata von der Guttapercha wird unterscheiden können.

Das Material verschaffte uns Herr Dr. Greshoff-Haarlem. Es bestand aus dünnen, außen rötlich braunen, innen weißlich grauen Platten von großer Elastizität. Trotz der Aufbewahrung in einem hellen Glase bei gewöhnlicher Zimmertemperatur hatte das Material durch Luft und Licht äußerlich nicht gelitten. Zur Feststellung der Löslichkeit wurde das Material fein zerschnitten mit den einzelnen Lösungsmitteln in der Siedehitze erschöpft.

Es wurde gefunden:

in siedendem Wasser löslich	5,7%
„ „ Alkohol „	41,5 „
„ „ Aceton „	42,5 „
„ „ Aether „	87,0 „
schon durch gelindes Erwärmen in Chloroform	86,8 „
Der Feuchtigkeitsgehalt, bestimmt durch den Gewichtsverlust nach mehrstündigem Trocknen bei 110° betrug	1,72%
Der Aschegehalt	0,96 „
Harz (durch Erschöpfen mit siedendem Alkohol	41,5 „
Gutta (durch Erschöpfen des entharzten Produktes mit Chloroform)	45,3 „

Der Rest sind Verunreinigungen.

Die Untersuchung umfaßt:

1. Die in Wasser löslichen Bestandteile
2. „ „ Alkohol „ „ (das Harz)
3. „ „ Chloroform „ „ (die Gutta)
4. den darin ungelöst zurückbleibenden Anteil.

I. Die wasserlöslichen Bestandteile.

Zunächst wurde festgestellt, ob in dem Material eine mit Wasserdämpfen flüchtige Substanz, ätherisches Oel oder dgl., vorhanden ist. Zu diesem Zwecke wurde ein größerer Teil des Materials der Destillation mittelst Wasserdampf unterworfen. Das Destillat war klar, farb- und geruchlos und gab beim Schütteln mit Aether an diesen nichts ab. Daher konnte sogleich mit Wasser ausgekocht werden.

500,0 des Materials wurden zerkleinert und mit Wasser gekocht. Dieses wurde nicht angesäuert, um die in Lösung gehenden Bestandteile nicht zu verändern. Das Wasser wurde anfangs dunkelbraun

gefärbt. Nach mehrmals wiederholtem Auskochen mit neuen Mengen Wasser wurde dieses immer heller, bis schließlich nichts mehr aufgenommen wurde. Das Material, das in dem siedenden Wasser erweichte, wurde mit dem Wasser malaxiert, auseinandergezogen und vor jeder Extraktion von neuem zerschnitten.

Die Filtrate, besonders die letzten, weniger gefärbten, zeigten eine Trübung, die auch durch wiederholtes Filtrieren nicht zu beseitigen war. Nach Konzentration der vereinigten Filtrate wurde eine dunkelbraune, trübe Flüssigkeit erhalten, die nur sehr langsam durch Absetzen eines feinen, hellbräunlichen Pulvers sich klärte. Das Filtrat wurde mit Alkohol versetzt, bis keine Fällung mehr entstand. Das ausgefällte Produkt, das „Gummi", war gelbbraun gefärbt und wurde auch durch wiederholtes Lösen und Fällen nicht heller erhalten.

Wohl aber gelang es, durch einen Zusatz von Gerbsäurelösung die das „Gummi" verunreinigenden Stoffe zu entfernen. Diese erwiesen sich als Eiweißstoffe. Dieselben sind zum Teil in Wasser unlöslich. Sie bewirkten die Trübung der wässerigen Auszüge, die erst nach längerem Stehen durch Absetzen sich klärten.

Zum größeren Teile waren die Eiweißstoffe aber in Wasser löslich. Diese wurden vom Gummi bei seiner Fällung stets mitgerissen und waren auch durch wiederholtes Lösen und Fällen des Gummis aus diesem nicht zu entfernen.

Durch Gerbsäure wurden aus der wässerigen Lösung des Gummi und der Eiweißstoffe nur diese letzteren gefällt. Das Fällungsprodukt war braun und gab mit Millon's Reagens beim Erwärmen deutliche Rotfärbung. Diese Eiweißreaktion trat auch sehr deutlich auf mit dem aus den wässerigen Lösungen der Balata bei längerem Stehen sich abscheidenden Pulver. Ebenso zeigte der bei der Behandlung der Balata mit Wasser, Alkohol und zuletzt Chloroform als unlöslich zurückbleibende Anteil diese Reaktion.

Von den durch Gerbsäure gefällten Eiweißstoffen wurde die Flüssigkeit durch Filtrieren getrennt. Das Filtrat war klar und ließ auf Alkoholzusatz das Gummi bedeutend heller ausfallen, das dann durch mehrmaliges Lösen und Fällen gereinigt wurde. Dann wurde das Gummi schnell filtriert, mit Alkohol und Aether gewaschen und unter möglichstem Luftabschluß im Vakuumexsiccator getrocknet. Das so erhaltene Produkt war rein weiß. Die Ausbeute betrug ca. 1,5% der in Arbeit genommenen Balata. Es gab die Millon'sche Eiweißreaktion nicht. Dagegen gab das Produkt die Reaktion auf Kohlehydrate (mit α-Naphthol-Schwefelsäure) sehr deutlich, ebenso folgende Furfurolreaktionen:

Ein mit Xylidin-Eisessiglösung befeuchtetes Papier, in das Rohr, in dem eine Probe der Substanz bis zur Verkohlung erhitzt wird, eingesenkt, wird intensiv rot gefärbt (Schiff'sche Reaktion).

Auch beim Kochen einer Probe mit verdünnter H_2SO_4 wird ein über das Röhrchen gehaltenes, mit Anilinacetat getränktes Papier durch das überdestillierende Furfurol sehr deutlich rot gefärbt.

Des weiteren war festzustellen, ob das Gummi Stickstoff enthielt. Der übliche N-Nachweis mit metallischem Na versagte. Jedoch traten die Pyrrolreaktionen ein[1]).

Wurde nämlich eine Probe des Gummi mit geschmolzenem Kali im Reagensrohre erhitzt, so wird ein in das Rohr eingesenktes, befeuchtetes rotes Lackmuspapier gebläut, und ein mit HCl befeuchteter Fichtenspan wurde rot. Ein Geruch nach Ammoniak war jedoch nicht zu bemerken.

Die Reaktion auf Oxydasen — Bläuung von Guajaktinktur — trat nicht ein. Da aber bei der Darstellung das Gummi durch das Auskochen der Balata mit Wasser das etwa ursprünglich vorhandene Ferment zerstört sein konnte, wurde unter Vermeidung von Wärme eine neue Menge der Balata mit Wasser extrahiert. Aber auch das hieraus dargestellte Gummi gab die Reaktion auf Oxydasen nicht.

Zur Polarisation des Gummi wurde eine 1%ige Lösung verwendet. Es fand keine Drehung statt. Das Gummi ist optisch inaktiv. Der Aschengehalt des Gummis ist ein hoher. Er beträgt 6,47%.

Das nach dem ersten Ausfällen des Gummi erhaltene Filtrat, das noch keinen Gerbsäurezusatz erhalten hatte, war braun gefärbt und gab mit Fe_2Cl_6 keine Gerbstoffreaktion. Die Balata enthält somit keinen Gerbstoff. Fehling'sche Lösung wird sehr stark reduziert.

Eine durch Behandlung mit Tierkohle möglichst entfärbte Probe der Lösung zeigte keine Drehung; auch nicht nach der Invertierung, die durch Kochen während 2 Stunden unter einem Zusatz von 2% Schwefelsäure bewerkstelligt wurde. Ebenso resultatlos erwies sich auch der Gärversuch, der mit frischer Preßhefe ausgeführt wurde.

2. Die alkohollöslichen Bestandteile, das sogen. „Harz".

Das mit Wasser ausgekochte Material wurde durch Trocknen von dem anhaftenden Wasser möglichst befreit und mit siedendem Alkohol am Rückflußkühler mehrere Stunden ausgezogen. Die Balata schmilzt zu einer Masse zusammen. Der Alkohol färbte sich braun

[1]) Vergl. Tschirch und Stevens, Die Gummienzyme (Gummasen), speziell der Nachweis des Stickstoffes in ihnen. Pharm. Zentralh. 1905.

und wurde noch heiß filtriert. Beim Abkühlen trübte sich die Flüssigkeit und trennte sich bald in ein am Boden des Gefäßes sich absetzendes hellgelb gefärbtes Oel und eine klare, braune Flüssigkeit. Diese wurde von dem Oele abgegossen. Nach eintägigem Stehen begann ein Körper daraus auszukrystallisieren.

Das Oel wurde in einer neuen Menge siedenden Alkohols gelöst. Nach dem Erkalten schied sich aber die größte Menge wieder ölig ab. Die gesättigte alkoholische Lösung wurde abgehoben. Nach längerem Stehen krystallisierte aus derselben ebenfalls, wenn auch nur in geringer Menge, ein farbloser Körper aus. Währenddessen wurde die Balata, die beim Auskochen mit Alkohol sich zusammengeballt hatte, wieder zerkleinert und von neuem der Extraktion mit siedendem Alkohol unterworfen. Dieses Verfahren wurde mehrmals wiederholt. Jedesmal nahm die Menge des sich ölig abscheidenden Bestandteiles ab, ebenso wurde die alkoholische Flüssigkeit immer heller, bis beim sechsten Auszuge keine ölige Abscheidung mehr erfolgte und aus dem achten nichts mehr auskrystallisierte. Es erfolgte jedoch auf Zusatz von Wasser zu dem alkoholischen Auszug noch eine Trübung. Daher wurde mit der Extraktion fortgefahren, bis der Alkohol nichts mehr aufnahm. Aus den alkoholischen Auszügen und den gesättigten Lösungen des Oeles schied sich nach längerem Stehen eine hinreichende Menge eines anfangs durch ölige Abscheidungen verunreinigten krystallisierenden Körpers aus, der unter dem Mikroskop farblose Tafeln und Drusen erkennen ließ.

Aus viel Alkohol umkrystallisiert schieden sich zuerst die Drusen ab, die aus kleinen Nadeln zusammengesetzt waren. Der Schmelzpunkt war unscharf zwischen 172—185°.

Von diesen Nadeln wurde die darüber stehende alkoholische Lösung vorsichtig abgegossen. Aus ihr begann bald in farblosen Krystallen ein Körper, der schon mit bloßem Auge eine andere Krystallform zeigte, auszukrystallisieren. Unter dem Mikroskop erwiesen sich diese Krystalle als dünne rhombische Blättchen.

Der Schmelzpunkt war nicht scharf. Er lag ungefähr bei 93°.

Nachdem so das Vorhandensein von 2 Körpern und zugleich ihre verschiedene Löslichkeit festgestellt war, wurde eine größere Menge (6,0 g) des anfänglich erhaltenen, sehr voluminösen Rohalbans zur Isolierung der eben angegebenen Albane in Arbeit genommen.

Durch Behandeln mit Alkohol von 50° gelang es leicht, die Trennung auszuführen, indem nach mehrmaligem Digerieren mit Alkohol bei dieser Temperatur der schwer lösliche Körper fast rein zurückblieb, der dann durch Umkrystallisieren aus Aetheralkohol rein erhalten wurde. Das aus den alkoholischen Lösungen erhaltene leicht

lösliche Alban wurde durch fraktioniertes Krystallisieren aus den letzten Fraktionen rein gewonnen und nochmals aus Alkohol umkrystallisiert.

Der leicht lösliche Körper bildete silberglänzende Schuppen, die unter dem Mikroskop rhombische, dünne Täfelchen darstellten.

Er zeigte nach dem Trocknen (3 Stunden bei 50°) den Schmelzpunkt 108—109°. Der schwer lösliche, in bedeutend geringerer Menge erhaltene Körper bildet schon mit bloßem Auge erkennbare Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt nach dem Trocknen (2 Stunden) bei 110° bei 230—231°.

Das bei 108—109° schmelzende Alban wurde

β-Balalban[1])

genannt. Es gab bei der Analyse folgende Zahlen:

1. 0,1271 g Substanz gaben 0,1306 g H_2O und 0,3761 g CO_2.
2. 0,1204 „ „ „ 0,1230 „ „ „ 0,3562 „ „

	Gefunden:			Berechnet für	
	1.	2.	Mittel	$C_{27}H_{46}O_2$:	$C_{27}H_{44}O_2$:
C =	80,701	80,695	80,698	80,50	80,91 %
H =	11,517	11,451	11,484	11,54	11,09 „.

Das bei 230—231° schmelzende Alban wurde

α-Balalban

genannt. Es gab bei der Analyse folgende Zahlen:

1. 0,1044 g Substanz gaben 0,1007 g H_2O und 0,3099 g CO_2.
2. 0,1054 „ „ „ 0,1049 „ „ „ 0,3147 „ „

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	Mittel	$C_{27}H_{42}O_2$:
C =	80,95	81,43	81,19	81,32 %
H =	10,717	11,05	10,88	10,64 „.

Zur Molekulargewichtsbestimmung konnte nur das β-Balalban verwendet werden, da dieses allein in ausreichender Menge erhalten wurde. Bei Anwendung von Aceton als Lösungsmittel war nur eine einzige Bestimmung auszuführen. Denn auf Zusatz einer neuen Substanzmenge (in Pastillenform) blieb die Lösung nicht mehr klar. β-Balalban ist nämlich nur schwer in Aceton löslich. Für diesen Versuch wurde Aceton mit dem konstanten Sdp. 56° verwendet, für welches die konstante Siedepunktserhöhung für 100 g 16,941° beträgt.

---

[1]) Bezüglich der Terminologie sei verwiesen auf Tschirch und Müller, Arch. d. Pharm. 1905, S. 115.

Die für diesen Versuch beobachtete Konstante des Acetons war 1,903°. Die Erhöhung des Thermometerstandes nach Zusatz von 0,2300 g Substanz (in Pastillenform) betrug 0,047. Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht (nach der Formel $M = \frac{100 \cdot g \cdot k}{G \cdot \Delta}$) auf 432,5. Für die Formel $C_{27}H_{46}O_2$ ist das berechnete Molekulargewicht = 402,46.

Es wurde aber, da eine Bestimmung nicht ausreichend ist, mit einem anderen Lösungsmittel, das besser geeignet schien, noch eine Versuchsreihe ausgeführt und zwar wurde Benzol vom Sdp. 79° benutzt.

Für die konstante molekulare Siedepunktserhöhung für 100 g Benzol wurde der abgerundete Wert 26 in Berechnung gezogen. Auf Zusatz der ersten Pastille erfolgte nur eine sehr geringe Erhöhung des Thermometerstandes. Daher wurden sofort drei Pastillen zugegeben.

Versuch No.	Gewicht des Lösungsmittels (Benzol)	Gramm Substanz in Pastillenform	Beobachtete Erhöhung: Stand des Thermometers	Erhöhung für die: ges. Substanz	einzelne Pastille	Gef. Mol.-Gew.	Im Mittel	Berechn. Mol.-Gew. für $C_{27}H_{46}O_2$
		0,1041 0,1149 0,1130	Konstante = 3,820					
1	21,23	0,3320	3,925	0,105	3	387,2		
		0,1106						
2	21,23	0,4426	3,955	0,135	0,03	451,5	411,4	402,46
		0,0950						
3	21,23	0,5376	3,980	0,160	0,025	466,0		

Einwirkung von alkoholischem Kali auf β-Balalban.

Bei der Behandlung von Balata mit alkoholischem Kali in der Siedehitze zeigte es sich, daß in dem Harz der Balata Zimmtsäureester nicht vorliegen; auch nicht Ester anderer Säuren. Die angesäuerte Reaktionsflüssigkeit gab an siedendes Wasser keine Zimmtsäure oder eine andere Säure ab. Dagegen hat das Harz der Balata, wie es scheint, durch Kali eine Veränderung erlitten. Wurde das Reaktionsprodukt nämlich in siedendem Alkohol gelöst, so erfolgte keine Auskrystallisation von Alban. Die Lösung war braun gefärbt und änderte die Farbe auch nicht nach Behandlung mit Tierkohle. Nach längerem Stehen schied sich das Reaktionsprodukt als braune harzige Masse ab, die auch aus anderen Lösungsmitteln nicht in krystallisierter Form erhalten werden konnte. Es gelang aber, durch

Aceton einen Körper zu isolieren, der einen anderen Schmelzpunkt zeigte als die aus Balata dargestellten Albane. Wurde das harzige braune Produkt mit kaltem Aceton übergossen, so löste sich die Hauptmenge bald mit brauner Farbe, während ein geringer Anteil als ein rein weißer krystallinischer Körper zurückblieb. Dieser wurde in Alkohol unter Erwärmen gelöst und schied sich nach dem Erkalten in schönen nadelförmigen Krystallen ab, deren Schmelzpunkt nach dem Trocknen bei 100° bei 165—167° lag.

Nunmehr wurde das β-Balalban, welches von den beiden aus Balata dargestellten Albanen allein in reichlicher Menge vorhanden war, mit alkoholischem Kali behandelt. Die nach halbstündigem Kochen erhaltene gelbliche Lösung ließ nach dem Ansäuern und Versetzen mit siedendem Wasser das Reaktionsprodukt in kleinen öligen Tropfen, die bald erhärteten, fallen. Die Masse wurde in siedendem Alkohol gelöst. Die gelbliche Farbe dieser Lösung verschwand nach Behandlung mit Tierkohle. Nach Zusatz von einem Tropfen Wasser erfolgte die Abscheidung einer weißen Masse, die beim Erwärmen sich wieder löste.

Nach dem Erkalten erstarrte der ganze Inhalt des Becherglases zu einer scheinbar krystallinischen Masse, die unter dem Mikroskop ein reines Bild zeigte: feine gehäufte Nädelchen. Um bessere Krystalle zu erzielen, wurde mehr Alkohol hinzugefügt und unter Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten war jedoch der ganze Inhalt zu einer opalisierenden Gallerte erstarrt. Auf eine Saugplatte gebracht wurde durch Zusatz von mehr Alkohol die Flüssigkeit von dem gallertartigen Anteil getrennt. Dieser erhärtete nachdem er getrocknet war und ließ sich zerreiben. Löste man diesen Teil in Alkohol und fügte Aceton hinzu, so blieb die Gallertebildung aus. Nach Einengung des Lösungsmittels schied sich die Substanz in Form einer Masse aus, die, unter dem Mikroskop betrachtet, ebenfalls vollständig aus Nadeln bestand, die aber schwach gelblich, mithin weniger rein waren. Aus der von der zuerst erhaltenen Gallerte abgesaugten Flüssigkeit begannen nach einigem Stehen Krystalle sich abzuscheiden, die sich schon mit bloßem Auge als Nadeln erwiesen.

Nochmals aus möglichst verdünnter Lösung umkrystallisiert, wurde der Körper in Nadeln vom Schmp. 116—117° erhalten.

Dieser Körper wurde aber nur in sehr geringer Menge gewonnen, trotz der verhältnismäßig großen in Arbeit genommenen Menge (3,0) des β-Balalbans. Es konnte daher nur eine Analyse mit sehr wenig Substanz ausgeführt werden. Die Substanz ist sehr voluminös. Folgende Zahlen wurden erhalten:

0,0396 g Substanz lieferten 0,1203 g CO_2 und 0,0410 g H_2O.
Gefunden: C = 82,85%, H = 12,34%.

Es wurde davon abgesehen, eine Formel auf Grund dieser Analyse zu berechnen.

Nachdem somit festgestellt war, daß die Balata keine Zimmtsäureester enthielt, während in der Guttapercha von Sumatra und der von Deutsch-Neuguinea Zimmtsäureester nachgewiesen worden waren, lag es nahe, die Frage zu prüfen, ob etwa dies ein durchgreifender, praktisch verwertbarer Unterschied zwischen Balata und Guttapercha sei.

Wir haben daher, da sich in der Tschirch'schen Sammlung eine Anzahl von Guttaperchasorten befand, die von bestimmten Bäumen s. Z. durch Burck gesammelt worden waren, zunächst an diesen festzustellen gesucht, ob jede Guttapercha Zimmtsäureester enthält.

Es wurden zu diesem Zwecke folgende Guttaperchasorten der Hydrolyse mit 10% igem alkoholischem Kali unterworfen und die Hydrolysate auf Zimmtsäure geprüft:

	Aussehen:
Guttapercha von Payena Leerii aus Borneo (1887) . .	leicht zerreiblich
„ „ „ „ „ Sumatra (1887)	
P. Leerii gemischt mit Njateh Simeneg	leicht zerreiblich
„ „ Palaquium obscurum aus Sumatra (1887)	
Balam doerian (Soepajang)	braun, leicht zerreiblich
„ „ „ oblongifol. aus Java (1887)	hell elastisch
„ „ „ Vrieseanum aus Sumatra .	hell, elastisch, nur sehr wenig bröckelig
„ „ „ borneense aus Borneo . .	grau, elastisch
„ „ „ Lobbianum	spröde, außen schokoladenbraun, innen grau
„ „ „ Treubii aus Banka, Pal. Treub. (gemischt mit Dammar?)	spröde, leicht zerreiblich
„ „ „ Treubii aus Banka, Getah dadan	nur außerl. spröde
„ „ unbekannter Spezies aus Soepajang, Balam Temboga, Aër boesoeg. . . .	schwach gelblich, leicht zerreiblich
„ „ unbekannter Spezies, Getah Pertjah (mit Dammar gemischt?)	außen spröde, innen elastisch
„ „ Palaquium Pisang aus Sumatra . . .	rötlich, elastisch
„ Handelsmaterial, großer viereckiger Kuchen	dunkel, elastisch
„ „ großes rundes Brot . . .	hell, bröckelig
„ „ aus Borneo in Flaschenform	rötlich, elastisch.

Das Ergebnis war:

Keine Zimmtsäure bei:	Dagegen gaben Zimmtsäure:
Payena Leerii (beide Muster)[1]	Palaq. oblongifol. sehr reichl. Zimmtsäure. Schmp. des Albaresinols 163—164°.
Palaq. Vrieseanum	„ Lobbianum reichlich Zimmtsäure.
„ borneense	„ Pisang sehr reichlich Zimmtsäure.
„ Treubii (beide Muster)[2]	Handelsmaterial braun sehr reichlich Zimmtsäure.
Balam Temboga	„ hell (Albaresinol Schmp. 157—160°).
Getah Pertjah (mit Dammar gemischt?)	„ in Flaschenform.

Keine Zimmtsäure wurde abgeschieden, aber ein angenehmer Geruch trat bei Behandlung mit Kaliumpermanganat auf bei: Palaqu. obscurum.

Die An- bezw. Abwesenheit von Zimmtsäureestern ist also kein durchgreifender Unterschied zwischen der Balata und der Guttapercha, vielmehr gibt es auch Getahs, die zimmtsäurefrei sind.

Balafluavil.

Die ersten alkoholischen Auszüge der Balata, die braun bis gelb gefärbt waren, enthalten das Fluavil.

Nachdem aus diesen Lösungen die Hauptmenge des Albans in Form eines Oeles bezw. in Krystallen abgeschieden war, wurde der Alkohol zum größten Teile abdestilliert. Es resultierte eine braune harzig klebrige Masse. Diese besteht zum größten Teil aus dem — schon von der Guttapercha her bekannten — Fluavil, das nach dem Produkte, aus dem es hergestellt wurde, Balafluavil genannt werden möge. Dieses durch Konzentration der alkoholischen Auszüge gewonnene Rohprodukt enthält natürlicherweise noch Alban. Von diesem ist es aber sehr leicht zu trennen. Es genügt, das harzige Produkt mit kaltem Alkohol zu übergießen. Dieser löst nur das Fluavil. Die Lösung ist braun gefärbt und es scheidet sich selbst nach längerem Stehen in der Kälte nichts mehr ab. Die Lösung ist also frei von Alban. Ein Auskrystallisieren des Fluavils aus dieser alkoholischen Lösung erfolgte nicht; auch andere Lösungsmittel, wie verdünnter Alkohol, Gemische von Aethyl-Methylalkohol, Aceton und Alkohol lieferten keine Krystalle. Daher wurde der bei Guttapercha gewöhnlich zur Reinigung des Fluavils eingeschlagene Weg benutzt. Es wurde nämlich die alkoholische Lösung des Fluavils in salzsäurehaltiges Wasser gegossen. Das Produkt setzte sich flockig ab.

[1] Auch Romburgh fand die Getah von Payena Leerii zimmtsäurefrei.

[2] In Palaqu. Treub. fand Romburgh Zimmtsäure.

Beim Filtrieren aber bildete es eine an dem Filter fest haftende, klebrige Masse. Diese wurde nochmals in Alkohol gelöst und wieder gefällt. Diese Operation wurde noch mehrmals ausgeführt, jedoch stets mit dem gleichen Resultate. Es gelang nicht, das Fluavil in flockiger Form zu erhalten. Wohl aber hatte die so oft ausgeführte Behandlung mit Salzsäure die Asche, welche das Produkt anfänglich beim Glühen hinterließ, entfernt. Um das Fluavil in einer zur Analyse geeigneten Form zu erhalten wurde die alkoholische Lösung des jetzt aschefreien Materials bis zur Konsistenz eines dicken Extraktes eingedampft.

Dieses wurde auf Glasplatten gestrichen und im Vakuumexsiccator aufbewahrt. Trotzdem war es nicht möglich, das Produkt zur Trockne zu bringen. Auch ein Lösen in Benzol und nach Verdampfen des Lösungsmittels, ein Aufbewahren über Paraffin im Exsiccator führte nicht zu dem gewünschten Ziele. Die Ausbeute an Fluavil war sehr gering, nur ca. 1,5% der in Arbeit genommenen Balata; was bei einem Harzgehalt von ca. 42% noch nicht $^1/_{20}$ des Harzes ausmacht.

Zur Analyse wurde die Substanz direkt im Schiffchen getrocknet, und zwar im H-Strome bei ca. 80° während 3—4 Stunden kurz vor der Verbrennung. Die beiden ausgeführten Analysen gaben gut übereinstimmende Resultate:

1. 0,2662 g Substanz gaben 0,7564 g CO_2 und 0,2752 g H_2O.
2. 0,2035 „ „ „ 0,5800 „ „ „ 0,2224 „ „

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	Mittel:	$C_{10}H_{18}O$:
C =	77,49	77,73	77,61	77,83%
H =	11,59	11,76	11,67	11,79 „.

Balagutta.

Die mit Wasser und Alkohol erschöpfte Gutta wurde in Chloroform gelöst. Die Lösung war aber zu konzentriert, sie war hellbräunlich, etwas trübe und wurde auch nach dem Filtrieren nicht klar. Erst nachdem die Lösung mit einer weiteren Menge Chloroform verdünnt wurde setzten sich nach längerem Stehen die suspendiert gehaltenen Verunreinigungen ab. Man erhielt ein klares, völlig farbloses Filtrat, welches in die 4—5 fache Menge Alkohol gegossen wurde. Dann schied sich die Gutta schneeweiß aus und vereinigte sich am Boden des Gefäßes zu einer festen, elastischen Masse. Das darüber stehende Chloroform-Alkoholgemisch war trübe und nach eintägigem Stehen setzte sich daraus in Flocken das später zu beschreibende Albanan ab. Von diesem mußte die Gutta befreit werden, bevor sie zu einer Analyse verwendet werden konnte. Daher wurde die Gutta, von der anhaftenden Flüssigkeit durch Auspressen zwischen

Filtrierpapier möglichst befreit, nochmals in Chloroform gelöst und durch Alkohol gefällt. Dieses Verfahren wurde wiederholt ausgeführt. Da aber stets, wenn auch in abnehmender Menge, eine Trübung des Flüssigkeitsgemisches und darauffolgende Abscheidung von Albanan stattfand, es also ziemlich langwierig gewesen wäre, auf diese Weise zu reiner Gutta zu gelangen, wurde ein anderer Weg eingeschlagen, der es nicht nur ermöglichte die Gutta in einer reinen, fein verteilten und, was noch ganz besonders wichtig ist, in einer krystallinischen Form zu erhalten, sondern auch zugleich das Albanan sofort auf einmal in völlig erschöpfender Menge zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurde die Chloroformlösung der Rohgutta, nachdem sie durch vollständiges Absetzen der suspendierten Stoffe farblos geworden und filtriert war, mit dem halben Volumen Aether versetzt und darauf Alkohol bis zur bleibenden Trübung hinzugefügt. In lose verschlossenem Kolben, vor Licht geschützt, wurde diese Flüssigkeit längere Zeit stehen gelassen. Nun begann die Gutta am oberen Rande der Flüssigkeit herauszukrystallisieren. Diese makroskopisch flockig erscheinenden Abscheidungen zeigen unter dem Mikroskop eine höchst charakteristische Form.

Es sind sichel- oder kommaförmig gekrümmte oft zu Massen vereinigte Nädelchen.

In dem Chloroform-Aether-Alkoholgemisch — der Aether ist nach beendeter Krystallisation fast vollständig verdunstet — schwimmt diese krystallinisch ausgeschiedene Gutta obenauf. Die Luft kann daher verändernd einwirken. Daß dies der Fall ist beweisen die von dieser Substanz erhaltenen Verbrennungsresultate.

Ueberhaupt erliegt die in fein verteilter (krystallinischer) Form erhaltene Gutta sehr bald den Einwirkungen der Luft. In trockener Form in hellem Glase aufbewahrt wurde diese Gutta schon nach kurzer Zeit gelb und zum größten Teil in Alkohol löslich. Und zwar löste schon kalter Alkohol eine beträchtliche Menge mit gelber Farbe. Es war somit ein dem Fluavil entsprechendes Produkt gebildet worden.

Aber auch solche Gutta, die beim Fällen durch Alkohol in festen Massen erhalten wurde, hatte bei trockener Aufbewahrung sehr viel von ihrer Elastizität verloren. Ein solches Stück ließ sich leicht zerbrechen im Gegensatz zu dem ursprünglichen Balatamaterial, das unter den gleichen Bedingungen aufbewahrt, keine Veränderung erlitten hatte.

Daß die Balata so gut haltbar ist, liegt wohl, wie schon Obach meinte, an der Weichheit der Harzbestandteile. Eine Harzmenge zum Beispiel, die wir vor vielen Monaten durch Extraktion der Balata erhalten hatten, ist noch jetzt nicht fest geworden. Sie hat noch die Konsistenz eines Oeles.

In entharztem Zustande ist die Gutta ein sehr labiler Körper. Es ist daher von Wichtigkeit, sie auf möglichst schnellem Wege rein darzustellen. Zu diesem Zwecke erwies sich Toluol als ein vorzügliches Lösungsmittel. Selbst eine konzentrierte Lösung in Toluol klärt sich rasch, gibt eine schnell zu filtrierende, völlig klare, schwach gelbe Lösung, welche, in Alkohol gegossen, die Gutta sofort in schneeweißen Massen ausfallen läßt. Das Albanan fällt später aus dem ebenfalls trüben Flüssigkeitsgemisch, das Alban und Fluavil aber bleiben in Lösung.

Um die Gutta in fein verteilter, krystallinischer Form schnell darzustellen wurde Aether verwendet. Dieses Lösungsmittel ist deshalb ganz besonders geeignet, weil es mit Hilfe desselben leicht gelingt, das Albanan aus der Gutta zu entfernen. Denn dieses scheidet sich, da in siedendem Aether löslich, in kaltem Aether unlöslich, beim Erkalten der Lösung vollständig ab. Dagegen bleibt das Albanan gelöst und kann durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisieren der Gutta aus siedendem Aether entfernt werden. Zu Analysen wurde verwendet:

1. Gutta, durch Krystallisation aus Chloroform-Aether-Alkohol erhalten.

2. Gutta, auf dieselbe Weise erhalten, durch Luftzutritt verändert, weil bei der Auskrystallisation das Material auf der Flüssigkeit schwamm.

3. Gutta, aus Toluol-Alkohol erhalten, aus Aether umkrystallisiert.

Das für die Verbrennungen bestimmte Material wurde unter Aether in dunklen Gläsern aufbewahrt. Zur jedesmaligen Verbrennung wurde eine entsprechende Menge der Substanz auf ein Filter gebracht und die Hauptmenge des Aethers leicht abgepreßt. Dann wurde die Gutta in ein gewogenes Schiffchen gebracht und bei 100—110° im H- bezw. CO_2-Strome ca. 2—3 Stunden unmittelbar vor der Analyse getrocknet. Bei dieser Temperatur schmolz die Gutta zu einem durchsichtigen, farblosen Glase zusammen, das nach dem schnellen Erkalten im Exsiccator sich milchig trübte.

I. Reihe. Gutta aus Chloroform-Aether-Alkohol.

No.	Substanz	Gef. CO_2	Gef. H_2O	In Prozenten C	In Prozenten H	Bemerkungen
1	0,1915 g	0,6144 g	0,2215 g	87,50	12,96	Einmal aus Aether umkrystallisiert
2	0,1598 „	0,5114 „	0,1870 „	87,27	13,26	nochmals aus Aether umkrystallisiert im H-Strom „ „ „ „ CO₂- „ „ „ getrocknet
3	0,2150 „	0,6890 „	0,2556 „	87,39	13,32	
4	0,1462 „	0,4670 „	0,1846 „	87,11	12,53	
5	0,2112 „	0,6736 „	0,2692 „	86,98	13,96	
Mittel				87,25	13,20	

II. Reihe. Dasselbe Material, durch Luft etwas verändert.

6	0,2988 g	0,9487 g	0,3286 g	86,59	12,32	Aus Aether umkrystallisiert	Im H-Strom bei 100° 4 Stunden getrocknet
7	0,2210 „	0,6900 „	0,2662 „	85,12	13,50		
8	0,1314 „	0,4158 „	0,1614 „	86,30	13,76	Aus Aether nochmals umkryst.	
9	0,1242 „	0,3872 „	0,1508 „	85,02	13,61		

III. Reihe. Aus Toluol-Alkohol gewonnene, zweimal aus Aether umkrystallisierte Gutta.

10	0,1462 g	0,4710 g	0,1868 g	87,86	14,32	Im CO_2-Strom bei 100° getrocknet
11	0,1154 „	0,3710 „	0,1468 „	87,53	14,25	„ H- „ „ 100° „
12	0,1271 „	0,4056 „	0,1510 „	87,03	13,31	„ „ „ „ 110° „
13	0,1606 „	0,5132 „	0,1987 „	87,15	13,86	„ CO_2- „ „ 110° „
Mittel				87,39	13,93	

IV. Reihe. Es wurde auch eine Analyse eines direkt im Trockenschrank bei 110° getrockneten Materiales ausgeführt.

14	0,2396 g	0,7516 g	0,2668 g	85,55	12,48

Die Formel $C_{10}H_{16}$ verlangt 88,13% C und 11,86% H.
„ „ $C_{10}H_{18}$ „ 86,84 „ „ „ 13,16 „ „

Nicht in Betracht fallen die Analysen der Reihen 2 und 4, da bei beiden das Material zu lange der Luft ausgesetzt war.

Am meisten Vertrauen verdienen die Analysen der ersten Reihe, da die Summe der Bestandteile hier 100,45 beträgt.

Legen wir diese Analysen zu Grunde, so erhält die Formel $C_{10}H_{18}$ die meiste Wahrscheinlichkeit.

Gefunden:	Berechnet:
C = 87,25	86,84%
H = 13,20	13,16 „

Der Körper ist ebenso leicht an der Luft veränderlich, daß es sehr schwer hält, gute Analysen von ihm zu bekommen.

Das ist überhaupt eines der bemerkenswertesten Ergebnisse unserer neuen Untersuchungen der Guttapercha und ihrer Verwandten, daß der isolierte von den sog. Harzbestandteilen befreite Kohlenwasserstoff ein schon an der Luft rasch veränderlicher Körper ist — ein Ergebnis, daß gerade bei den Getahs gewiß nicht zu erwarten war.

Balalbanan.

Bei der Darstellung der Gutta hatte es sich gezeigt, daß der von Tschirch aus Guttapercha dargestellte und Albanan genannte Körper in der Balata ebenfalls vorkommt. Er wurde nach seiner Herkunft Balalbanan genannt.

Bei dem Versuch, dieses Produkt nach der für Guttapercha-Albanan angegebenen Methode abzuscheiden, wurde es nur in sehr geringer Menge erhalten. Die vom Harz befreite, völlig klare und farblose Lösung der Balata in Chloroform wurde zur Fällung der Gutta in das vier- bis fünffache Volumen Alkohol einfließen gelassen.

Das Chloroform-Alkoholgemisch, aus welchem die in fester Form sich abscheidende Gutta entfernt wurde, war trübe und blieb auch trübe nach sofortigem Filtrieren. Nach eintägigem Stehen hatte sich hieraus ein Niederschlag in flockiger Form abgesetzt. Er war das Balalbanan. Obgleich nun bei dem zur Reinigung der Gutta oft wiederholten Lösen und Fällen derselben stets eine Trübung des Flüssigkeitsgemisches mit darauf folgender Abscheidung von Albanan erfolgte, so war die Gesamtmenge des so erhaltenen Produktes doch sehr gering. Schneller und nahezu quantitativ gelang es das Albanan auf die bei Gutta angegebene Weise zu erhalten.

Läßt man nämlich aus einer Chloroform-Aetherlösung der entharzten Balata nach Zusatz von Alkohol bis zur bleibenden Trübung durch längeres Stehen an vor Licht geschütztem Orte die Gutta auskrystallisieren, so bleibt das Albanan in Lösung. Die von der Gutta abfiltrierte Lösung wurde in viel Alkohol gegossen. Man erhielt das Albanan als weiße, pulverförmige Abscheidung, welche sich nach Umkrystallisation mit dem vorher erhaltenen Albanan identisch erwies.

Zum Umkrystallisieren dieses Produktes erwies sich ein Uebergießen mit Alkohol und darauf folgendes Zusetzen von Chloroform bis zur Lösung, ein Verfahren, welches bei der Darstellung von Albanan aus Guttapercha angegeben wurde, als nicht praktisch; denn ebenso behandelt, schied sich das Balalbanan ölig ab. Daher wurde dieses Produkt durch weiteren Alkoholzusatz vollständig ausgefällt, in Aether gelöst und Alkohol hinzugefügt, bis die eintretende Trübung eine dauernde blieb.

Aus diesem Lösungsmittel schied sich das Balalbanan in krystallinischer Form ab. Es stellte ein weißes Pulver dar, das unter dem Mikroskop Drusen und Aggregate kleiner derber Krystalle oder zu Büscheln angeordnete Nadeln zeigte.

Der Schmelzpunkt war 55—58°. Daher konnte die Substanz nur im Exsiccator getrocknet werden. Nach zweitägiger Aufbewahrung daselbst an vor Licht geschütztem Orte wurde sie der Analyse unterworfen.

Hierbei war ein ganz eigentümliches Verhalten zu beobachten. Dasselbe Material, stets im Exsiccator aufbewahrt, zeigte bei den ersten, schnell hintereinander ausgeführten Analysen ein Steigen des Kohlenstoffgehaltes bis zu einer gewissen Höhe. Dann fiel der C-Gehalt.

Dies trat noch schneller ein durch Aufbewahren und Trocknen des Materials im Vakuum-Exsiccator.

Es beruht dieser Vorgang offenbar auf einer sehr schnellen Oxydation des Körpers an der Luft.

Analysen des Balalbanans.

No.	Angew. Menge	Gefunden CO_2	Gefunden H_2O	In Prozenten C	H	Bemerkungen
1	0,1258 g	0,3720 g	0,1392 g	80,64	12,49	
2	0,1132 „	0,3402 „	0,1362 „	81,07	13,59	
3	0,1104 „	0,3305 „	0,1256 „	81,64	12,75	
4	0,1438 „	0,4338 „	0,1533 „	82,27	11,95	
5	0,1162 „	0,3422 „	0,1205 „	80,31	11,62	
6	0,1144 „	0,3258 „	0,1244 „	77,67	12,19	Material, 3 Tage im Vakuum-exsiccator gehalten

Der Schmelzpunkt des aus dem Vakuumexsiccator genommenen Materials war 55—56°. Es verlangt

$C_{20}H_{32}O$:	$C_{19}H_{32}O$:
C = 83,24	82,60
H = 11,21	11,59.

Die Molekular-Gewichtsbestimmung des Balalbanans mit Benzol als Lösungsmittel gab kein befriedigendes Resultat, das die Aufstellung einer Formel gestattete.

Es war keine Erhöhung der für Benzol beobachteten Konstante festzustellen, trotz Einführung mehrerer Pastillen der Substanz.

Zusammenstellung der aus Balata isolierten Körper.

Bezeichnung	Aussehen	Schmelzpunkt	Gefunden C	Gefunden H	Formel	Berechnet f. d. Formel C	Berechnet f. d. Formel H	Mol.-Gewicht
Balafluavil	gelb, amorph	—	77,61	11,67	$C_{10}H_{18}O$	77,83	11,79	
β-Balalban	Rhombische Tafeln	108—109°	80,69	11,48	$C_{27}H_{46}O_2$	80,50	11,54	gef. 411,40 ber. 402,46
α-Balalban	Nadeln	230—231°	81,19	10,88	$C_{27}H_{42}O_2$	81,32	10,64	
Balalbanan	Nadelbüschel und Aggregate kleiner, derber Krystalle	55—56°	82,27	11,95	$C_{20}H_{32}O$ $C_{19}H_{32}O$	83,24 82,60	11,21 11,59	
Balagutta	Gekrümmte Nadeln	—	87,25	13,20	$C_{10}H_{18}$	86,84	13,16	

Cholesterinreaktionen.

1. Liebermann'sche. Geringe Mengen (0,002—0,003) wurden in 10 Tropfen Essigsäureanhydrid gelöst und 1—2 Tropfen konz. H_2SO_4 unter Kühlung hinzugefügt. Die Farbenübergänge nacheinander wurden festgestellt.

Als Vergleichssubstanz diente Phytosterin.

Substanz	Farbenübergänge	Fluoreszenz
Phytosterin . . .	vorübergehend rosenrot — blau — blaugrün	—
α-Balalban . . .	hellkarminrot — schwach gelbrot	stark grün
β-Balalban . . .	gelbbraun — dunkelrotbraun	„
Balafluavil . . .	dunkelbraun — schmutzig braun	sehr stark grün
Balalbanan . . .	braun — schmutzig braun	keine

2. Hirschsohn'sche. 0,001—0,003 Substanz auf Uhrglas mit einigen Tropfen eines Gemisches von 9 Teilen Trichloressigsäure und 1 Teil Salzsäure benetzt.

Substanz	Färbung derselben, bezw. der entstehenden Lösung
Phytosterin	sofort violette Lösung
α-Balalban	keine Färbung
β-Balalban	gelb
Balafluavil	allmählich schmutzig braun gelöst
Balalbanan	sofort orange

3. Hesse-Salkowski'sche. 0,002—0,003 g Substanz in 3 ccm Chloroform gelöst und mit 3 ccm konz. H_2SO_4 durchgeschüttelt. Beobachtet wurde die Färbung der Schwefelsäure und des Chloroforms und die Fluoreszenz. Einige Tropfen der Chloroformschicht wurden auf einer Porzellanschale verdunstet und die Tropfenfärbung beobachtet.

Substanz	Schwefelsäure	Chloroform	Fluoreszenz	Tropfenfärbung
Phytosterin . .	gelb	kirschrot, dann violett	grün	blauviolett
α-Balalban	bräunlichgelb	gelblich	stark grün	rosa
β-Balalban	hellbraun	farblos	schwach	hellrot
Balafluavil	dunkelorange	braun	stark	violett
Balalbanan . . .	braun	gelb	schwach	braun

4. Tschirch'sche Schwefelsäure-Salpetersäure-Reaktion.

Substanz	Geringe Menge auf Uhrglas mit konz. H_2SO_4 benetzt	Mit rauchender HNO_3
Phytosterin	sofort orangegelb; löst sich nicht vollständig	ungefärbt
α-Balalban	sofort gelb, löst sich	orangegelb
β-Balalban	sofort gelb, allmählich rotgelbe Lösung	schwach rosa sich lösend
Balafluavil	sofort orangebraun, löst sich	orange, löst sich
Balalbanan	sofort rotbraun, löst sich	orangerot, löst sich allmählich

5. Tschirch'sche Zonenreaktion[1]). Unterschichten einer Chloroformlösung mit konz. H_2SO_4.

Substanz	Zone: tritt auf	Zone: Farbe beim Auftreten	Zone: Nach 24 Std.	Chloroform: Nach 24 Std.	Chloroform: Nach 2 Tagen	Fluoreszenz	Chloroformschicht auf Zusatz von mehr Chloroform nach 2 Tagen
Phytosterin .	nach ¼ Std.	orange	braunorange	blaßviolett	gelbbraun	schwach	oben gelb, unten braunorange
α-Balalban . .	nach ¼ Std	schwach gelb	orange	gelblich mit schwach rosa Schimmer	hellviolett	dunkelgrün	oben hellviolett unten braun
β-Balalban . .	sofort	gelbrot	braunorange	gelb	gelbbraun	„	oben schwachgelb, unten gelb
Balafluavil . .	„	orange	„	rosa	rosa	„	rosa bis bräunlich
Balalbanan . .	„	dunkelorange	„	farblos, trübe	gelbbräunlich	keine	oben gelblich trübe, unten farblos, klar

[1]) Arch. d. Pharm. 1903, Heft 7, S. 494.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

72. Ueber das sog. Chicle-Gummi.

Von A. Tschirch und E. Schereschewski.

(Eingegangen den 16. V. 1905.)

Das sog. Chicle-Gummi, der eingedickte Milchsaft von *Achras Sapota L.*, einer Sapotacee, ist ein hauptsächlich aus Mexiko kommendes Produkt, das fast ausschließlich in Amerika zur Herstellung des Kaugummi (chewing gum) Verwendung findet. Es ist nur einmal einer eingehenderen Untersuchung unterzogen worden, nämlich von Prochazka und Endemann 1879[1]).

Sie geben als Bestandteile an:

Oxals. Kalk, nebst etwas schwefels. und phosphors. Ca	9,0%
Arabin	10,0 „
Zucker	5,0 „
In Wasser lösliche Salze von Ca, Mg, K	0,5 „
Harz	75,0 „.

Als nähere Bestandteile dieses Harzes werden angegeben:

Alban	45,0%
Fluavil	30,0 „
Kohlenwasserstoff, in kaltem Aether unlöslich	17,0 „
„ „ „ „ löslich	8,0 „.

Das Arabin durch Auskochen des Chicle mit Wasser, Fällen mit Alkohol, nach der Reinigung analysiert:

		1.	2.	Berechnet für $C_6H_{10}O_5$:	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}$:
(nach Abzug der Asche)	C =	43,03	43,39	44,44	42,10
	H =	6,11	6,24	6,17	6,43.

Asche = 0,592%. Drehung = 37° l.

[1]) Prochazka und Endemann, Pharm. Journ. 1879, IX, p. 1045 und 1065.

Alban in opaleszierenden oder weißen Warzen erhalten.

	Analyse:		Im CO_2-Strom bei 100° getrocknet:	Berechnet für $C_{10}H_{16}O$:
	1.	2.		
C =	79,81	79,90	79,00	78,96
H =	10,91	10,78	10,15	10,52.

Die Analyse bezieht sich aber auf ein unreines Produkt.

Fluavil als gelbes sprödes, zerreibliches Glas.

	Analyse:				Berechnet für $C_{20}H_{32}O$:
	1.	2.	3.	4.	
C =	81,86	80,54	80,00	79,32	83,33
H =	11,13	10,75	10,55	10,51	11,11.

Gutta aus zwei Kohlenwasserstoffen bestehend, einer in kaltem Aether unlöslich, der andere darin löslich. Analysen ausgeführt nach Trocknen im Schiffchen im CO_2-Strom bei 100°.

Gutta, in kaltem Aether löslich.

	weiter gereinigt:	Berechnet für $C_{10}H_{16}$:
C = 85,08	86,73	88,23
H = 11,45	11,40	11,77.

Gutta, in kaltem Aether unlöslich.

Gereinigt mit siedendem Alkohol:	In anderer Form erhalten durch Digestion mit kaltem Aether:	Dasselbe, am folgenden Tage untersucht:
C = 86,37	86,89	85,84
H = 11,57	11,61	11,3
O = 2,06	1,50	2,86.

Die Analysen stimmen also nicht untereinander und nicht auf $C_{10}H_{16}$.

Als Bestandteile des Chicle hat Uribe[1]) angegeben:

44,8% krystallisierendes Harz (in Aether und Alkohol löslich)
17,2 „ Kautschuk
9,0 „ Zucker
6,4 „ Gummi
8,2 „ Stärke, Farbstoffe und Salze.

Taylor[2]) hat ein gereinigtes, d. h. ein von Sand, Holz u. dgl. befreites Produkt untersucht. Er fand:

Asche	0,2%
Feuchtigkeit	2,2 „
In Chloroform löslich	82,7 „
In Benzol löslich	84,7 „
Säurezahl	52
Verseifungszahl	52

[1]) Amer. Journ. of Pharm. 1891, p. 73 und Pharm. Ztg. 1891, S. 251.
[2]) Amer. Journ. of Pharm. 1903, p. 513.

Zur Untersuchung gelangte Chicle aus der Sammlung des Pharm. Institutes zu Bern.

Das Material bildete Bruchstücke eines größeren Kuchens; es war vollständig bröckelig. Die Farbe war außen schokoladenbraun, innen heller; Geruch schwach aromatisch. Das Material wurde derselben Behandlungsweise unterworfen, wie bei Balata angegeben. Es wurde zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol, schließlich mit Chloroform erschöpft und auf diese Weise die wasserlöslichen und die Harz- und Guttabestandteile getrennt.

Der Feuchtigkeitsgehalt des Materials, ermittelt durch Gewichtsverlust beim Trocknen bei 110°, betrug 2,33%. Der Aschengehalt betrug 4,85%.

Zur Feststellung der Löslichkeit wurde das zerkleinerte Material mit den betreffenden Lösungsmitteln in der Siedehitze erschöpft. Es wurde gefunden:

in siedendem Wasser löslich	16,8%
„ „ Alkohol „	59,7 „
„ „ Aceton „	61,7 „
„ „ Aether „	76,2 „
schon in der Kälte in Chloroform löslich .	77,2 „.

Bevor das Material mit Wasser ausgekocht wurde, mußte festgestellt werden, ob darin leicht flüchtige Substanzen, ätherisches Oel oder dgl. enthalten waren. Zu diesem Zweck wurde eine Probe der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Destillat war klar, farblos und gab an Aether nichts ab. Daher konnte sogleich mit Wasser ausgekocht werden.

Der wässerige Auszug.

300,0 der leicht zerreiblichen Substanz wurden mit Wasser ausgekocht. Dieses nahm dunkelbraune Farbe an, während das Chicle zu einer hellbräunlichen Masse von Pflasterkonsistenz zusammenballte. Nach mehrmaligem Auskochen unter Durchkneten der Masse nahm das Wasser schließlich nichts mehr auf; das Chicle hatte weißlichgraue Farbe und die Konsistenz des Bleipflasters angenommen.

Die wässerigen Lösungen wurden konzentriert, filtriert und mit Alkohol im Ueberschuß versetzt.

Das Gummi.

Aus der wässerigen Lösung des Chicle wurde durch Zusatz von Alkohol ein Gummi gefällt. Dieses war braun gefärbt und wurde zur Reinigung nochmals in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt.

Jedoch trotz mehrmals wiederholten Lösens und Fällens war die Farbe nicht viel heller geworden, doch gelang es, auf die bei Balata angewendete Methode durch Zusatz einer Gerbsäurelösung vor der Fällung, das Gummi vollständig ungefärbt zu erhalten.

Während bei Balata die wasserlöslichen, das Gummi verunreinigenden Eiweißstoffe auf diese Weise ausgefällt wurden, bleibt die wässerige Lösung des Chicle auf Gerbsäurezusatz klar. Durch Gerbsäure fällbare Eiweißstoffe sind nicht vorhanden. Sie fehlen überhaupt im Chicle. Denn der nach Behandlung mit Chloroform verbleibende Rückstand gibt mit Millon's Reagens keine Reaktion. Der Zusatz von Gerbsäure zu der wässerigen Lösung des Chicle bewirkte, daß die färbenden Substanzen in Lösung gehalten wurden. Wurde jetzt Alkohol zugesetzt, so fiel das Gummi bedeutend heller aus und wurde, als man dieselbe Operation nochmals vornahm, fast weiß erhalten.

Schnell abfiltriert, mit Alkohol und darauf mit Aether gewaschen, wurde das Gummi im Vakuumexsiccator vor Licht möglichst geschützt, schnell getrocknet. Die Ausbeute betrug 27,0, d. i. 9% des Chicle. Das Gummi gab die Kohlehydratreaktion (mit α-Naphthol-Schwefelsäure) und die verschiedenen Furfurolreaktionen.

Die Reaktion auf Oxydasen mittels Guajaktinktur trat nicht ein, auch nicht bei einer besonderen unter Vermeidung jeder Erwärmung aus einer Probe des Chicle dargestellten Menge des Gummis.

Das Gummi ist optisch inaktiv.

Der Aschengehalt des Gummis beträgt 3,76%.

Der alkoholische Auszug.

Das nach dem Auskochen mit Wasser in Konsistenz und Farbe dem Bleipflaster ähnliche Chicle wurde durch Trocknen bei mäßiger Wärme von dem anhaftenden Wasser möglichst befreit und mit Alkohol am Rückflußkühler mehrere Stunden gekocht. Die Masse wird dunkelbraun und schmilzt allmählich am Boden des Kolbens zusammen. Der Alkohol war braun gefärbt. Er wurde noch heiß abfiltriert. Beim Abkühlen setzte sich, am Boden des Gefäßes fest anhaftend, eine harzige, stark klebende gelbe Masse ab. Ueber dieser und an den Wänden des Gefäßes schied sich ein großer Teil in halbkugeligen, schwach gelblichen, opaleszierenden Krystallwarzen ab. Die Flüssigkeit wurde filtriert und die Krystallwarzen auf einem Filter gesammelt. Die zurückleibende gelbe, harzige Masse erhärtete sehr bald an der Luft und ließ sich dann zerreiben. Die Ausbeute an krystallinisch erhaltenem Alban betrug 10,0, an harziger Masse 4,0.

Das nach dem Auskochen mit Alkohol zurückbleibende Chicle war an der Oberfläche glänzend, schokoladenbraun, innen heller gefärbt.

Es war sehr hart und ließ sich nur schwer zerbrechen. Es wurde zerkleinert und nochmals mit siedendem Alkohol ausgezogen. Dieses Verfahren wurde bis zur völligen Erschöpfung des Produktes noch ca. 30 mal ausgeführt. Der Alkohol, der bei den ersten Auszügen braun gefärbt war, wurde bei den folgenden immer heller, bis er beim 7. Auszuge vollständig farblos blieb.

Das zurückbleibende Chicle zeigte bei dieser Behandlung eine allmähliche Aenderung seiner Konsistenz. Während man es nach dem ersten Auszuge nur schwierig zerbrechen konnte, ließ es sich vom siebenten ab leicht zerreiben, ballte dann schließlich nicht mehr fest zusammen und blieb vom dreizehnten Auszuge ab pulverig. Die alkoholischen Auszüge wurden stets heiß filtriert. Die Abscheidungen zeigten ein sehr verschiedenes Aussehn.

Bis zum 7. Auszuge erhielt man die schon erwähnten Formen der Abscheidungen, nämlich das gelbe, bald erhärtende, zerreibliche Harz und Krystallwarzen; letztere in immer größerer Reinheit. Denn während sie anfangs eine schwach gelbliche Färbung zeigten, waren sie späterhin rein weiß oder opaleszierend.

Aus dem zweiten Auszuge wurden erhalten:

27,0 weiße Krystallwarzen und
6,0 gelbes Harz.

Die Ausbeute war deshalb größer, als bei dem ersten Auszuge, weil bei diesem der Alkohol etwas verdünnt war. Denn es gelang nicht, nach dem Auskochen des Chicle mit Wasser, dieses vollständig zu entfernen, da es vermieden wurde, das Material bei einer höheren Temperatur als 50° zu trocknen.

Bei den folgenden Auszügen nahm dann natürlicherweise die Ausbeute immer mehr ab. So wurden aus dem 5. und 6. zusammen nur

9,2 g der halbkugeligen Krystallwarzen und
2,75 „ der harzigen Masse

erhalten und vom 7. Auszuge ab nur noch die weißen drusigen Krystalle; auch war der Alkohol von jetzt ab nicht mehr gefärbt. Dann aber, vom 10. Auszuge ab, begann das Alban in einer anderen Form auszukrystallisieren. Es wurden nicht mehr die Krystallwarzen, sondern ein krystallinisches Pulver erhalten.

Ließ schon die mit bloßem Auge wahrnehmbare Verschiedenheit der Krystallform auf ein zweites Alban schließen, so wurde dies durch die mikroskopische Beobachtung zur Gewißheit.

Die weißen halbkugeligen Warzen der ersten Auszüge zeigten, leicht zerdrückt, unter dem Mikroskop gelbliche Tafeln verschiedenen

Umrisses. Das krystallinische Pulver des 10. Auszuges ließ rundliche bis kreisrunde ebenfalls gelbliche Scheiben erkennen, daneben aber stark lichtbrechende, kugelige, glatte bezw. warzig-drusige Gebilde. Diese traten bei den späteren Auszügen immer reichlicher auf, bis der 16. Auszug nur diesen Körper enthielt, der die Abscheidungen der nächsten Extraktionen bildete.

γ-Chiclalban.

Das aus den letzten alkoholischen Auszügen (16. bis 22.) des Chicle erhaltene krystallinische Pulver zeigte ein einheitliches mikroskopisches Bild. Es waren farblose, kugelige, stark lichtbrechende Körper. Die Ausbeute war nur eine geringe. Es wurden im ganzen nur ca. 1,5 g erhalten. In Alkohol zeigte sich dieses Alban sehr schwer löslich. Es wurde daher Aether-Alkohol zum Umkrystallisieren genommen. Hieraus wurde das Produkt in derselben mikroskopischen Form erhalten. Der Schmelzpunkt der bei 50° mehrere Stunden getrockneten Substanz lag bei 86—87°.

Nach der von Tschirch[1]) vorgeschlagenen Terminologie wurde dieses Alban, als das von 3 verschiedenen am niedrigsten schmelzende, γ-Chiclalban genannt. Die Analyse des bei 50° und im Exsiccator längere Zeit getrockneten Materiales ergab folgende Zahlen:

0,1178 g Substanz lieferten 0,3472 g CO_2 und 0,1302 g H_2O.
0,1199 „ „ „ 0,3534 „ „ „ 0,1327 „ „
0,1165 g „ „ 0,3428 „ „ „ 0,1293 „ „

	Gefunden:				Berechnet für
	1.	2.	3.	Mittel	$C_{15}H_{28}O$:
C =	80,38	80,34	80,25	80,336	80,35
H =	12,38	12,40	12,44	12,406	12,50.

α-Chiclalban.

Das aus den ersten zehn alkoholischen Auszügen gewonnene Alban machte die Hauptmenge aus und betrug — einschließlich des beim Konzentrieren der ersten gefärbten Auszüge erhaltenen, weniger reinen Produktes — ca. 110,0, was etwa 40% des in Anwendung genommenen Ausgangsmaterials entspricht.

Zunächst mußte festgestellt werden, ob der harzige Bestandteil ein anderes Alban ist, als das in Krystallwarzen erhaltene.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1905, Bd. 243, S. 115.

Mit Hilfe des Mikroskopes ließ es sich feststellen, daß aus verschiedenen Lösungsmitteln dieselbe Substanz in verschiedener Form herauskrystallisierte.

1. Der harzige Anteil, in Aether-Alkohol gelöst, gab Flocken, die mikroskopisch betrachtet sich als Anhäufungen von Nadeln erwiesen, jedoch am nächsten Tage in gelbliche Massen übergegangen waren.

2. Wurde der harzige Anteil mit kaltem Alkohol geschüttelt, so nahm dieser sehr viel auf. Das mikroskopische Bild der Abscheidung aus dieser Lösung zeigte kleine, farblose, rundliche Körner, daneben wenig gelbliche Massen. Der bei der Behandlung mit kaltem Alkohol zurückbleibende Teil, unter Erwärmen in Alkohol gelöst, gab eine Lösung, welche nicht ganz reine gelbliche Drusen absetzte.

3. Wurde der harzige Teil in Methyl-Aethylalkohol unter Erwärmen gelöst, so fiel bald, am Boden und an den Wänden des Glases sich fest ansetzend, rein weißes Alban aus, das unter dem Mikroskop warzige Drusen und gelbe Massen zeigte.

Dieselben Versuche wurden mit weißen Krystallwarzen aus einem der letzten Auszüge (8) ausgeführt:

1. Weiße Krystallwarzen wurden mit siedendem Methylalkohol behandelt. Man erhielt wie vorher (unter 3) ebenfalls warzige Drusen.

2. Mit kaltem Alkohol geschüttelt erhielt man aus der Lösung eine Abscheidung in Flocken, die mikroskopisch betrachtet gelbe Scheiben waren.

3. Eine andere Probe mit siedendem Methyl-Aethylalkohol behandelt gab gelbe Scheiben und viel rundliche, kleine Körner.

Aus all dem scheint hervorzugehen, daß die gelblichen Harzmassen mit den weißen Krystallwarzen identisch sind, oder doch wenigstens beim Umkrystallisieren in diese übergehen. Jedoch ließ der Umstand, daß die Harzmasse sich immer zuerst abschied und darüber erst die Krystallwarzen, die Vermutung zu, daß in der harzigen Masse außerdem noch ein in Alkohol sehr schwer löslicher Körper vorhanden ist. Um zu diesem zu gelangen wurde das harzige Produkt mit Alkohol bei 50° behandelt. Nach mehrmaliger Extraktion blieb wenig eines gelbbraun gefärbten Oeles zurück, das, erkaltet, sich leicht zerreiben ließ und schließlich bei 50° an Alkohol nichts mehr abgab. Der zurückbleibende Teil wurde mit siedendem Alkohol behandelt. Die Lösung wurde heiß filtriert; sie war farblos. Beim langsamen Abkühlen krystallisierte in makroskopischen langen Nadeln, die sich unter dem Mikroskop als lange prismatische Krystalle erwiesen, ein Alban heraus, dessen Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkrystallisieren und Trocknen bei 110° bei 219—221° lag.

Die Ausbeute an diesem Körper war sehr gering. Es wurden nur ca. 0,6 g erhalten. Zur Elementaranalyse konnte wegen des geringen Vorrates immer nur wenig Substanz verwendet werden.

0,0790 g Substanz lieferten 0,2422 g CO_2 und 0,0834 g H_2O.
0,0791 „ „ „ 0,2418 „ „ „ 0,0840 „ „

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	Mittel	$C_{24}H_{40}O$:
C =	83,61	83,37	83,49	83,62
H =	11,83	11,90	11,86	11,73.

β-Chiclalban.

Die Hauptmenge des Albans wurde in weißen Krystallwarzen bezw. als gelbliches Harz erhalten. Beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhielt man bei schnellem Abkühlen den Körper in derselben Krystallform, in weißen Warzen, wieder. Ließ man die Lösung langsam erkalten, so erhielt man Flocken, welche sich unter dem Mikroskope als rundliche, gelbliche Scheiben erwiesen.

Daher wurde stets die langsame Abkühlung durch Einstellen der Gefäße in ein allmählich erkaltendes Wasserbad vorgenommen.

Zur Trennung von etwa noch vorhandenem α-Chiclalban wurden größere Mengen des Albans bei 50—60° mit Alkohol digeriert. Die aus den Lösungen in flockiger Form erhaltenen Abscheidungen erwiesen sich unter dem Mikroskop als rundliche gelbe Scheiben (Sphäritform). Um diese entweder farblos zu erhalten oder in eine andere Krystallform überzuführen wurden zahlreiche Umkrystallisationen vorgenommen.

Der Körper war in Alkohol sehr leicht löslich, schon bei 25° ging sehr viel in Alkohol in Lösung.

Es wurden zur Reinigung bei ca. 50° gesättigte Lösungen hergestellt und die Filtrate einer fraktionierten Krystallisation unterworfen. Die einzelnen nach ein, zwei und mehr Stunden erhaltenen Fraktionen wurden besonders aufgehoben und wiederum verschiedentlich umkrystallisiert. Die Abscheidungen wurden stets mikroskopisch untersucht. Sie zeigten jedoch selten ein völlig übereinstimmendes Bild.

Es zeigten sich unter dem Mikroskop:

1. Rundliche, gelbliche bis farblose strukturlose Scheiben (Sphärite), daneben solche mit vom Zentrum ausgehender Nadelstruktur;
2. kleine, farblose, rundliche Körner;
3. büschelig oder fächerförmig zusammenliegende Nadeln;
4. prismatische Krystalle, teils lang und dünn, teils kurz und breit.

Alle diese Formen scheinen aber nur Uebergangsformen zu sein. Denn wurde eine gewisse Menge, die nur schwach gelbliche runde Scheiben mit völlig reinem mikroskopischen Bilde zeigte, mit Alkohol bei 25° mehrmals digeriert, so zeigten sich, besonders aus den ersten gesättigten Lösungen auskrystallisierend, schon mit bloßem Auge wahrnehmbare Nadelbüschel, neben dem ursprünglichen lockeren weißen krystallinischen Pulver. Dieses erwies sich unter dem Mikroskop als aus unveränderten gelblichen Scheiben bestehend, während jene prismatische Krystalle teils lang und dünn, teils kurz und breit, einzeln und büschelig gruppiert zeigten.

Unter diesen Umständen war es schwierig, für die Elementaranalysen ausreichende Mengen der einzelnen, gleiche mikroskopische Bilder zeigenden Anteile zu sammeln, zumal da, wenn es schon gelang, Fraktionen desselben mikroskopischen Aussehens zu erhalten, der Schmelzpunkt, der Verschiedenheiten zeigte, eine Vereinigung der scheinbar gleichen Substanzen nicht ratsam erscheinen ließ.

So wurde einmal für ein fast farblose Scheiben zeigendes Präparat der Schmp. 105° erhalten; ein anderes Mal zeigte eine Fraktion des gleichen mikroskopischen Aussehens den Schmp. 126—131°. Dabei waren beide Präparate dieselbe Zeit (eine Stunde) bei 50° getrocknet worden.

Die bei den Albanen beobachtete Eigentümlichkeit, daß sie weit unterhalb des Schmelzpunktes sich zusammenziehen, tritt auch bei den β-Chiclalbanen sehr deutlich auf. Es findet hier schon 10—15° unterhalb des Schmelzpunktes ein Zusammenziehen statt. Auch wurde beobachtet, daß der Schmelzpunkt bei längerer Aufbewahrung der Präparate heruntergeht. So wurde für ein reines β-(Sphärit-) Alban gleich nach der Darstellung und dem Trocknen der Schmp. 158° gefunden, der dann trotz Aufbewahrung im Exsiccator und nach nochmaligem Trocknen bei 100° nur noch bei 154—156° lag. Ebenso wurde für ein in prismatischen Krystallen erhaltenes β-Alban anfangs 158°, später für dasselbe Material nur noch 153—154° als Schmelzpunkt beobachtet.

Für die Analysen wurden stets mikroskopisch völlig reine, gut getrocknete Präparate verwendet.

I. Ein β-Chiclalban in farblosen runden Scheiben vom Schmelzpunkt 139—141° (Zusammenziehung beginnt schon bei 129°) gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1192 g Substanz lieferten 0,3580 g CO_2 und 0,1392 g H_2O.
0,1163 „ „ „ 0,3472 „ „ „ 0,1292 „ „

		1.	2.
Gefunden:	C =	81,94,	81,42
	H =	13,09,	12,45.

II. Ein β-Chiclalban, das das gleiche mikroskopische Bild zeigt vom Schmp. 142—143° (Zusammenziehung bei 132°). Ein ganz besonders voluminöses Produkt.

0,1080 g Substanz lieferten 0,3260 g CO_2 und 0,1194 g H_2O.
0,1188 „ „ „ 0,3583 „ „

	1.	2.
Gefunden: C =	82,32,	82,25
H =	12,39,	—

III. β-Chiclalban vom Schmp. 158°. Mikroskopisches Bild: schwach gelbliche runde Scheiben.

0,0695 g Substanz lieferten 0,2099 g CO_2 und 0,0708 g H_2O.
0,1081 „ „ „ 0,3276 „ „ „ 0,1099 „ „

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	Mittel	$C_{18}H_{30}O$:
C =	82,36	82,65	82,50	82,34
H =	11,42	11,39	11,40	11,17.

IV. β Chiclalban in prismatischen Krystallen. Schmp. 158°, wie voriges. Wegen Mangel an Material konnte hiervon nur eine Analyse ausgeführt werden.

0,0834 g Substanz lieferten 0,2508 g CO_2 und 0,1046 g H_2O

Gefunden: C = 82,014
H = 11,204.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß das Alban vom Schmp. 158°, das auch in prismatischen Krystallen desselben Schmelzpunktes erhalten wurde, das reinste Produkt darstellt. Es ist daher auf Grund der von dieser Substanz erhaltenen Analysenresultate die Formel für das β-Chiclalban berechnet worden.

Dieser Formel kommen die für das in prismatischen Krystallen gewonnene Alban erhaltenen Werte sehr nahe. Für die niedriger schmelzenden Produkte ergab sich ein höherer Wasserstoffgehalt.

Einwirkung von alkoholischem Kali auf β-Chiclalban.

Zunächst wurde festgestellt, ob das Chiclegummi, d. h. das Handelsprodukt, welches für diese Untersuchungen verwendet wurde, bei der Behandlung mit alkoholischem Kali Zimmtsäure liefert.

10,0 Chicle wurden mit 100 ccm einer 10%igen alkoholischen Kalilauge längere Zeit am Rückflußkühler gekocht. Es wurde ein dunkelbraunes Filtrat erhalten, welches nach dem Ansäuern an siedendes Wasser weder Zimmtsäure noch eine andere Säure abgab.

Der gleichen Behandlung mit alkoholischem Kali wurde nun β-Chiclalban unterworfen. 5,0 wurden mit 100 ccm 10%igem alkoholischen Kali $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler gekocht.

Nach dem Ansäuern und Hinzufügen des fünffachen Volumens siedenden Wassers schied sich ein Körper in Form einer gelblichen, harten Masse aus.

Aus der noch heiß filtrierten wässerigen Lösung schied sich keine Säure ab, auch Aether entzog, nach dem Erkalten mit der Flüssigkeit geschüttelt, dieser keine Säure. Daß aber eine Veränderung des Albans durch das Kali bewirkt ist, zeigte zunächst die von dem ursprünglichen β-Chiclalban gänzlich verschiedene Krystallform, in der das Produkt nach der Behandlung mit Kali beim Umkrystallisieren erhalten wurde. Das Reaktionsprodukt löste sich leicht in Alkohol (schon in der Kälte). Nach Entfärbung der gelben Lösung mit Tierkohle wurde das Filtrat mit Wasser bis zur bleibenden Trübung verdünnt. Es entstand eine flockige Abscheidung; eine Krystallisation fand auf diese Weise nicht statt. Daher wurde das Lösungsmittel verdunstet. Es blieb eine ölige, bald erstarrende Masse zurück, die in siedendem Aceton gelöst wurde. Hieraus krystallisierte in langen, feinen Nadeln ein Körper heraus, der, da in kaltem Aceton schwer löslich, damit gewaschen wurde. Bei 100° getrocknet zeigten diese Krystalle den Schmp. 152—153°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1336 g Substanz lieferten 0,4058 g CO_2 und 0,1490 g H_2O.
0,1253 „ „ „ 0,3818 „ „ „ 0,1406 „ „

	Gefunden:			Berechnet für
	1.	2.	Mittel	$C_{24}H_{41}O$:
C =	82,84	83,10	82,97	82,65
H =	12,50	12,58	12,54	12,75.

Chiclafluavil.

In den ersten gefärbten alkoholischen Auszügen des Chicle ist das Fluavil enthalten. Die größte Menge des Alkohols wurde abdestilliert. Es hinterblieb nach weiterem Eindampfen der Flüssigkeit eine braune, harzige Masse. Diese besteht hauptsächlich aus Fluavil neben geringen Mengen von Alban. Letzteres ist leicht zu entfernen, indem man die harzige Masse mit kaltem Alkohol behandelt und das Filtrat längere Zeit in der Kälte stehen läßt. Die filtrierte Lösung, in salzsäurehaltiges Wasser gegossen, ließ das Fluavil in gelbbraunen Flocken ausfallen, die jedoch, ebenso wie Balafluavil, beim Filtrieren zu einer klebenden, dem Filter anhaftenden Masse zusammenflossen. Als auch nach mehrmaliger Wiederholung dieser Reinigung ein anders ausfallendes Produkt nicht zu erhalten war, wurde das durch diese Behandlung mit Salzsäure übrigens aschefrei gewordene Fluavil wieder in Alkohol gelöst, die größte Menge des Lösungsmittels bei 50—60°

verdunstet und die letzten Spuren des Alkohols durch längere Aufbewahrung im Vakuumexsiccator entfernt. So wurde schließlich das Fluavil als eine spröde, kolophoniumähnliche, zerreibliche Masse erhalten. Dieselbe zieht aber leicht wieder Feuchtigkeit an und ballt dann zusammen. Der Schmelzpunkt des pulverisierten, im Exsiccator getrockneten Produktes war 65—66°.

Die Ausbeute war eine sehr geringe, sie betrug nur 4,5 g, das ist ca. der dreißigste Teil des Harzanteils des Chiclegummis = 1,5% des Handelsproduktes. Wegen dieser geringen Menge konnte der Versuch, durch Alkohol verschiedener Konzentration eine Trennung in event. vorhandene verschiedene Bestandteile vorzunehmen, nicht ausgeführt werden.

Die Elementaranalyse wurde in der Weise ausgeführt, daß die Substanz kurz vor der Analyse 3—4 Stunden im Platinschiffchen im H-Strom bei 100—105° getrocknet wurde. Zwar liegt der Schmelzpunkt, wie eben gesagt, bei 65—66°; jedoch erleidet die Substanz bei 100—105° noch keine Zersetzung. Sie schmilzt zu einem braunen Glase zusammen, das zerrieben und getrocknet den unveränderten Schmelzpunkt zeigt. Die Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1480 g Substanz lieferten 0,4188 g CO_2 und 0,1634 g H_2O.
0,1414 „ „ „ 0,4010 „ „ „ 0,1618 „ „

	Gefunden:			Berechnet für	
	1.	2.	Mittel	$C_{10}H_{20}O$:	$C_{10}H_{18}O$:
C =	77,17	77,34	77,25	76,82	77,83
H =	12,37	12,82	12,59	12,93	11,79.

Es gilt also auch für Chicle ebenso wie für die Guttaperchaarten und die Balata das Gesetz, daß die Fluavile den niedrigsten, die Albanane den höchsten Kohlenstoffgehalt zeigen und die Albane zwischen beiden liegen.

Chiclagutta.

Nach der Erschöpfung des Chicle mit siedendem Wasser und Alkohol hinterblieb eine schokoladenbraune, leicht zerreibliche Masse. Sie wurde in Chloroform kalt gelöst. Die in diesem Lösungsmittel unlöslichen Beimengungen setzten sich nur langsam ab. Das Filtrat war nicht ganz klar und gelblich gefärbt. Durch Kochen mit Tierkohle wurde jedoch ein völlig farbloses, klares Filtrat erhalten. Dieses, in viel Alkohol gegossen, ließ eine weiße, jedoch nicht feste, leicht bröckelnde Gutta ausfallen. Das darüber stehende Chloroform-

Alkoholgemisch zeigte sehr starke Trübung und schied erst nach langem Stehen den dem Albanan entsprechenden und daher hier Chiclalbanan bezeichneten Körper ab. Bevor dieser aber zur Abscheidung gelangte, wurde die zuerst gefällte Chiclagutta von der darüber stehenden Flüssigkeit getrennt und wieder in Chloroform gelöst. Beim Eingießen dieser Lösung in Alkohol erfolgte die Fällung der Gutta in weißer, flockiger Form. Zur Trennung von dem in der Fällungsform ähnlichen und daher der Gutta leicht beigemischten Albanan wurde die Chiclagutta aus Aether umkrystallisiert. Dieses Lösungsmittel ist dazu ganz besonders geeignet, weil siedender Aether die Gutta leicht löst und nach dem Erkalten wieder vollständig abscheidet, sodaß nach Abfiltrieren des Aethers nur Albanan in Lösung bleibt.

Als nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Aether und Filtrieren nach dem Erkalten eine Probe des Filtrates durch Alkohol nicht mehr getrübt wurde, war die Gutta völlig rein und wurde zur Analyse verwendet wie bei Balagutta angegeben. Das mikroskopische Bild des aus Aether umkrystallisierten Präparates zeigte eine von der Balagutta verschiedene Form.

Die Chiclagutta besteht aus kürzeren, breiteren Nadeln, die kaum eine Krümmung zeigen.

Zu jeder Analyse wurde von dem unter Aether aufbewahrten Präparat eine gewisse Menge auf ein Filter gebracht und durch schnelles Abpressen vom Aether möglichst befreit. Das Material zeigte eine mehr pulverige Beschaffenheit als die Balagutta und größere spezifische Schwere.

Bei 100° im Schiffchen im H-Strome getrocknet, schmolz das Material zu einem farblosen, durchsichtigen Glase zusammen und nahm nach dem Erkalten im Exsiccator eine schwach milchige Trübung an.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,3054 g Substanz lieferten 0,9816 g CO_2 und 0,3498 g H_2O.
0,1851 „ „ „ 0,5973 „ „ „ 0,2154 „ „
0,2175 „ „ „ 0,6992 „ „ „ 0,2509 „ „

	Gefunden:				Berechnet für	
	1.	2.	3.	Mittel	$C_{10}H_{16}$:	$(C_{10}H_{18})$:
C	= 87,65	88,00	87,67	87,77	88,13	(86,84)
H	= 12,82	13,04	12,93	12,93	11,86	(13,16).

Der Wasserstoffgehalt ist also für $C_{10}H_{16}$ etwas zu hoch gefunden worden. Das beobachtet man aber bei Kohlenwasserstoffen öfter.

Chiclalbanan.

Zur Darstellung der Gutta wurde, wie soeben bemerkt, die Chloroformlösung des mit Wasser und Alkohol vorher erschöpften Chicle in Alkohol eingegossen. Die Chiclagutta fiel sofort aus und wurde aus dem Flüssigkeitsgemisch entfernt. Dieses selbst war trübe und ließ nach einiger Zeit in weißen Flocken ein Albanan ausfallen. Auch beim Umkrystallisieren der Gutta aus Aether wurde noch eine geringe Menge des Körpers aus dem Aetherfiltrat durch Alkohol als ein weißes Pulver ausgefällt. Dieses wurde zusammen mit dem zuerst erhaltenen aus Aether-Alkohol umkrystallisiert.

Es zeigte unter dem Mikroskop fächerförmige Nadelbüschel. Der Schmelzpunkt der im Exsiccator getrockneten Substanz war 55—57°. Die gesamte Ausbeute war aber nur gering, sodaß Elementaranalysen nicht ausgeführt werden konnten.

Zusammenstellung der aus Chicle isolierten Körper.

Bezeichnung	Aussehn	Schmelzpunkt	Gefunden C	Gefunden H	Formel	Berechnet f. d. Formel C	Berechnet f. d. Formel H
Chiclafluavil	gelb, amorph	66—67°	77,54	12,55	$C_{10}H_{20}O$ $C_{18}H_{13}O$	76,82 77,83	12,93 11,79
γ-Chiclalban	farblose, runde Körper	86—87°	80,33	12,40	$C_{15}H_{28}O$	80,35	12,50
β-Chiclalban	Sphärite bez. prismat. Krystalle	158—159°	82,50	11,40	$C_{18}H_{30}O$ $C_{17}H_{28}O$	82,34 82,16	11,17 11,39
α-Chiclalban	Nadeln	219—221°	83,49	11,86	$C_{24}H_{40}O$	83,62	11,73
Chiclalbanan	Nadelbüschel	55—57°	—		—	—	
Chiclagutta	schwach gekrümmte Nadeln	—	87,77	12,93	$C_{10}H_{16}$ $C_{10}H_{18}$	88,13 86,84	11,86 13,16

Liebermann'sche Cholesterinreaktion.

Substanz	Farbenübergänge innerhalb 24 Stunden	Fluoreszenz
Phytosterin	vorübergehend rosenrot — blau — blaugrün	—
α-Chiclalban	violettrot — schwach rosa — rötlichgelb	gering
β Chiclalban	schwach rosa — rötlich — gelb	"
γ-Chiclalban	in Essigsäureanhydrid unlöslich	—
Chiclafluavil	braun — schmutzig braun	starke grüne Fl.
Chiclalbanan	farblos — gelb	keine Fl.

Hirschsohn'sche Cholesterinreaktion.

Phytosterin	sofort violette Lösung
α-Chiclalban	schwach gelbrötlich
β-Chiclalban	„
γ-Chiclalban	keine Färbung
Chiclafluavil	allmählich schmutzig braune Lösung
Chiclalbanan	keine Färbung

Hesse-Salkowski'sche Cholesterinreaktion.

Substanz	Schwefelsäure	Chloroform	Fluoreszenz	Tropfenfärbung
Phytosterin	gelb	kirschrot, dann violett	grün	blauviolett
α-Chiclalban	gelb	gelblich	grün	rötlich violett
β-Chiclalban	„	hellbräunlichgelb	„	violett
γ-Chiclalban	bräunlichgelb	hellrosa	keine	„
Chiclafluavil	orange	schwach rötlichgelb	schwach	„
Chiclalbanan	farblos	schwach gelb	keine	rötlich

Tschirchsche Reaktion.

Substanz	Einige Milligramm auf dem Uhrglase mit konz. H_2SO_4 benetzen	Dazu rauchende HNO_3
Phytosterin . . .	sofort orangegelb gefärbt	farblos
α-Chiclalban . . .	sofort schwach gelb, löst sich allmählich	sofort orange, löst sich nach kurzer Zeit
β-Chiclalban . . .	sofort orangegelb, löst sich schwer	sofort orange, löst sich nach kurzer Zeit
γ-Chiclalban . . .	allmählich rot, nur z. T. löslich, Lösung gelb	schwach rosa, löst sich nicht
Chiclafluavil . . .	sofort braun, löst sich	braun, löst sich.
Chiclalbanan . .	sofort gelb, löst sich nicht	gelb, löst sich.

Unterschichten einer Chloroformlösung mit konz. H_2SO_4 (Tschirch)

Substanz	Zone: tritt auf	Zone: Farben der Zone beim Auftreten	Zone: Farben der Zone nach 24 Std.	Chloroform: nach 24 Std	Chloroform: nach 2 Tagen	Fluoreszenz	Chloroform auf Zusatz von mehr $CHCl_3$ nach 2 Tagen
Phytosterin . .	nach ¼ Std.	orange	braun-orange	blaß violett	gelbbraun	gering	oben gelb, unten hellbräunlich
α-Chiclalban .	nach ¼ Std	gelb	orange	schwach rosa	schwach violett	meergrün	oben schwach violett, unten hellbräunlich
β-Chiclalban .	„	„	hell-orange	farblos	schwach violett	„	oben farblos, trübe, unten farblos, klar
β-Chiclalban mit alkohol. Kali behandelt	„	schwach gelb	rotorange	hellbräunlich mit schwach rosa Schimmer	violett	dunkelgrün	oben violett, unten braun
γ-Chiclalban .	sehr spät	gelb	hell-bräunlich	trübe, farblos	farblos	keine	oben klar, farblos, unten schwach violett
Chiclafluavil .	sofort	orange	braun-orange	hell-bräunlich	schwach rosa	grün	—
Chiclalbanan .	sehr spät	—	schwach gelb	farblos	farblos, trübe	keine	oben trübe, unten klar

Ueber Keton-Ammoniakverbindungen.

Von Carl Thomae, Gießen.

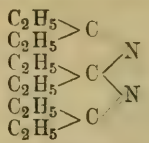
3. Mitteilung.

Diäthylketonammoniak.

(Eingegangen den 22. V. 1905.)

In einer mit trockenem Ammoniak gesättigten Mischung aus einem Teil Diäthylketon und zwei Teilen Alkohol, die drei bis vier Wochen, vor Licht geschützt, gestanden hatte und während dieser Zeit öfter mit Ammoniak nachgesättigt worden war, hatte sich eine basische Verbindung gebildet. Dieselbe wurde ohne Erwärmung auf flachen Tellern verdunstet und stellte im ammoniak- und ketonfreien Zustand ein farbloses, an der Luft gelb werdendes Oel dar.

Diäthylketonammoniak löste sich wenig in Wasser und besaß die Konstitution:



Vor der Analyse wurde die Base genügende Zeit in einen dunkel aufbewahrten Exsiccator gestellt.

0,1045 g Substanz: 0,2883 g CO_2; 0,1193 g H_2O
0,1067 „ „ : 0,2944 „ „ ; 0,1225 „ „
0,2060 g Substanz: 21,1 ccm N bei 16° und 752 mm
0,2085 „ „ : 20,7 „ „ „ 15° „ 753 „

Berechnet für $C_{15}H_{30}N_2$:		Gefunden:	
C	75,53	75,24	75,25
H	12,69	12,69	12,76
N	11,78	11,82	11,52

Ein Diacetonamin analoger Körper $C_{10}H_{21}NO$ hätte verlangt 8,20 % N,
eine dem Triacetonamin entsprechende Verbindung $C_{15}H_{29}NO$ 5,87 „ „
ein Iminokörper $C_2H_5 \cdot C(NH) \cdot C_2H_5$ . . . . . 16,49 „ „

30 g Reaktionsflüssigkeit, die $^3/_4$ Jahr gestanden und ursprünglich ungefähr 10 g Keton enthalten hatten, hinterließen beim Verdunsten 1 g Rückstand.

Dies entspricht etwa 10,84 % der theoretischen Ausbeute.

Chlorid des Diäthylketonammoniak.

Eine ätherische Lösung von ammoniakfreiem Diäthylketonammoniak wurde unter Abkühlen mit Salzsäuregas enthaltendem Aether versetzt. Hierbei fiel das chlorwasserstoffsaure Salz der Base als weißer, außerordentlich hygroskopischer Niederschlag aus.

Andere Salze des Diäthylketonammoniak

waren bis jetzt in zufriedenstellender Weise nicht zu gewinnen. Das in ätherischer Lösung dargestellte Pikrat hatte wenig erfreuliche Eigenschaften und wurde nur in schmieriger Form erhalten. Löste man die Base in verdünnter wässeriger Salzsäure und gab Platinchlorid zu, so krystallisierte infolge eingetretener Spaltung des Ketonammoniaks nur Platinsalmiak aus.

Herrn cand. chem. W. Müller in Göttingen bin ich für die Ausführung der beiden Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmungen zu Dank verpflichtet.

Dieselbe Konstitution wie Diäthylketonammoniak und Methyläthylketonammoniak[1]) besitzt auch Methylpropylketonammoniak, das auf meine Veranlassung von Herm. Lehr dargestellt wurde.

[1]) Archiv der Pharmazie 1905, 294.

Ueber Keton-Ammoniakverbindungen.

Von Carl Thomae, Gießen.

4. Mitteilung.

Benzophenonammoniak (Iminobenzophenon).

(Eingegangen den 22. V. 1905.)

Benzophenon wurde in der dreifachen Gewichtsmenge Alkohol aufgelöst und die Flüssigkeit bei Zimmertemperatur mit Ammoniakgas gesättigt. Nach mehrwöchigem Stehen im Dunkeln wurde die Mischung auf flachen Tellern verdunstet. Als Rückstand verblieben große Krystalle und ölige, beim Reiben krystallinisch erstarrende Tropfen. Das Rohprodukt wurde zerdrückt, an der Luft getrocknet und dann möglichst fein verrieben. Das hierbei erhaltene Pulver, das seiner Hauptmenge nach aus unverändertem Keton bestand, wurde dünn geschichtet und, bis alles Ammoniak sich verflüchtigt hatte, öfters umgeschaufelt. Nun wurde zunächst das Chlorid des Benzophenonammoniak nach einer der beiden später beschriebenen Methoden gebildet und dann durch Suspension desselben in wenig kaltem Alkohol, Schütteln mit festem Aetzkali, Filtrieren und Verdunsten die freie Base als eine nicht erstarrende, ölige Substanz gewonnen.

Diese war nach der Analyse ihres salzsauren Salzes identisch mit dem von A. Hantzsch und F. Kraft[1]) zuerst dargestellten Iminobenzophenon $C_6H_5 \cdot C(NH) \cdot C_6H_5$.

Genannte Forscher erhielten durch Erhitzen von Benzophenonchlorid mit Urethan auf 130° das salzsaure Salz der Base[2]), aus dem sie letztere nach einem Verfahren darstellten, welches dem vorher mitgeteilten vorzuziehen ist, nämlich durch Lösen des Salzes in Chloroform und Einleiten von trockenem Ammoniak, Abfiltrieren des ausgeschiedenen Salmiaks und Verdunsten der Lösung.

Nach den Angaben von A. Hantzsch und F. Kraft[3]) hat Iminobenzophenon große Neigung in Benzophenon und Ammoniak zu zerfallen.

Pikrat des Benzophenonammoniak.

Die durch Verdunsten der Reaktionsflüssigkeit gewonnene ammoniakfreie Mischung aus Benzophenonammoniak und unverändertem Keton wurde mit kaltem Aether aufgenommen und die Lösung von

[1]) B. 24, 3516—3517 [1891].
[2]) B. 24, 3516—3517 [1891].
[3]) B. 24, 3517 [1891].

dem hierbei zurückgebliebenen Ammoniumkarbonat, das sich durch das Lagern der Substanz gebildet hatte, abfiltriert. Darauf wurde die Flüssigkeit mit ätherischer Pikrinsäurelösung bis zur schwachen Bläuung von Kongopapier versetzt. Sofort fiel das Pikrat des Benzophenonammoniak als hellgelbes, sandiges Pulver nieder, das nach dem Waschen mit Aether den Schmp. 170° zeigte.

Bei dem Versuch, dasselbe umzukrystallisieren, trat Spaltung ein in pikrinsaures Ammonium, das sich als große, dicke Krystalle abschied, und Benzophenon, das in Lösung blieb und sich beim Verdunsten der Flüssigkeit durch den Geruch verriet. Auf eine Zersetzung deutete schon der große, beim Krystallisieren eingetretene Substanzverlust hin; aus 9 g Rohpikrat wurden nur 2 g krystallisiertes Produkt erhalten. Das resultierende Salz zeigte nach nochmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt des pikrinsauren Ammoniaks (gegen 290°).

Diese Spaltung eines Benzophenonammoniaksalzes wird auf die Wirkung der auch im (sogenannten) absoluten Alkohol noch vorhandenen geringen Wassermenge zurückzuführen sein.

Salzsaures Benzophenonammoniak.

Das Chlorid wurde erhalten, indem die ätherische, filtrierte Lösung der ammoniakfreien Mischung von Benzophenonammoniak und unverändertem Keton unter Abkühlen mit eiskaltem salzsäuregesättigtem Aether bis zur sauren Reaktion versetzt wurde. Das Chlorid fiel sofort aus und wurde abfiltriert. Nach sorgfältigem Abspülen mit Aether wurde es der gründlichen Reinigung halber vom Filter losgelöst, verrieben und nochmals mit Aether gewaschen.

Als nadelförmige, kleine Krystalle konnte das Salz auf folgende Weise erhalten werden: Die ammoniakfreie Mischung aus Benzophenon und Benzophenonammoniak wurde mit Chloroform in der Kälte aufgenommen und die filtrierte Flüssigkeit mit einer Lösung von Salzsäuregas in Chloroform bis zur sauren Reaktion versetzt. Hierbei trat keine Fällung ein, da chlorwasserstoffsaures Benzophenonammoniak in Chloroform löslich war. Vermischte man jedoch diese Lösung mit trockenem Benzol, so erfolgte nach kurzer Zeit eine Krystallisation des Salzes.

Dasselbe war nach den bisherigen Beobachtungen in trockenem Zustand beständig, gegen Feuchtigkeit aber sehr empfindlich, was schon A. Hantzsch und F. Kraft[1]) bei ihrem salzsauren Iminobenzophenon beobachtet hatten. In Wasser löste sich das Chlorid spielend leicht zu einer klaren Flüssigkeit, die jedoch nach wenigen

[1]) loc. cit.

Augenblicken Benzophenon als Oel oder Krystalle abschied, da das Salz hierin sofort quantitativ zu Keton und Chlorammonium zerfiel:

0,2078 g Subst.: 0,5443 g CO_2; 0,1073 g H_2O.
0,1483 „ „ 9,0 ccm N bei 19° und 748 mm.
0,3625 „ „ 0,2381 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_5 \cdot C(NH)C_6H_5 \cdot HCl$:		Gefunden:
C	71,70	71,41
H	5,56	5,67
N	6,45	6,86
Cl	16,29	16,25.

Bromwasserstoffsaures Benzophenonammoniak

wurde als Nebenprodukt erhalten bei Versuchen, Benzophenonammoniak zu bromieren. Dieselben waren folgendermaßen ausgeführt worden: Eine Lösung der freien, aus dem Chlorid dargestellten Base in Aether wurde mit soviel Brom-Schwefelkohlenstoffmischung (etwa 2 Tropfen in 5 ccm) versetzt, daß die Flüssigkeit nach anfänglicher Entfärbung des Broms schließlich schwach gerötet erschien. Hierbei vereinigte sich Brom mit Wasserstoff des Ketonammoniaks zu Bromwasserstoff, und dieser bildete dann mit einem anderen Teil der Base bromwasserstoffsaures Salz.

Dasselbe fiel in den meisten Fällen sofort aus, in einigen entstand jedoch unmittelbar nach der Bromierung nur ein geringer Niederschlag. Wurde davon abfiltriert, so entwickelten sich in der Flüssigkeit über Nacht Strahlenbüschel langer, dünner Nadeln des Bromids. Zweifelsohne spielte hier ein ganz bestimmtes Mischungsverhältnis der Flüssigkeiten eine entscheidende Rolle, indem durch dasselbe das Salz einige Zeit in Lösung gehalten wurde.

Die bromierte Base stellte ein sehr zersetzliches Oel dar.

Einschlufserhitzung von Benzophenon mit alkoholischem Ammoniak.

Eine mit Ammoniak gesättigte Lösung von Benzophenon in der dreifachen Gewichtsmenge Alkohol wurde 3 Tage (etwa 30 Stunden) lang auf 150—180° erhitzt, wobei des Nachts der Versuch unterbrochen blieb. Die Bombenröhren öffneten sich ohne Druck und enthielten eine gelb gefärbte Flüssigkeit. Dieselbe hinterließ nach dem Verdunsten einen Rückstand, dessen Geruch an käufliches Acetamid erinnerte und dessen Bestandteile unverändertes Keton, Benzophenonammoniak und eine gelbbraune, schmierige Beimengung waren.

Das Ketonammoniak wurde hieraus, sobald kein Ammoniak mehr nachzuweisen war, in abgekühlter ätherischer Lösung mit kaltem Pikrinsäure enthaltendem Aether gefällt. Darauf wurde versucht, das

Pikrat aus Alkohol zu krystallisieren, wobei dicke, jedoch nur aus pikrinsaurem Ammonium bestehende Krystalle sich bildeten. Dieselben zeigten nach nochmaliger Krystallisation einen etwas höher als 290° liegenden Schmelzpunkt und ergaben bei der Stickstoffbestimmung die Daten:

0,1726 g Substanz: 35,3 ccm N bei 17° und 742,5 mm.

Berechnet für (NH_3) pikr.:	Gefunden:
N 22,81	23,17.

Das Chlorid des Benzophenonammoniaks ließ sich aus dem Verdunstungsrückstand des Einschlusses in derselben Weise mittels ätherischer Salzsäure gewinnen, wie bei dem in der Kälte angesetzten Versuch berichtet ist.

Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Benzophenon liegen Mitteilungen von M. Pauly[1]) vor, der bei den in Frage kommenden Untersuchungen im Gegensatz zu mir ein völlig negatives Resultat erhalten hat.

Wahrscheinlich hat M. Pauly die Bildung von Iminobenzophenon aus Benzophenon und Ammoniak deshalb nicht beobachtet, weil ihm die Empfindlichkeit der Benzophenonammoniaksalze gegen Wasser nicht bekannt war.

Die unter dem Einfluß von Feuchtigkeit erfolgende Zersetzung der Benzophenonammoniaksalze in freies Keton und Ammoniakverbindungen dürfte auch der Grund sein, daß M. Pauly[2]) aus Benzophenonchlorid und alkoholischem Ammoniak nur Benzophenon und Chlorammonium erhielt statt des von ihm erwarteten Iminobenzophenon, das sich intermediär in Form seines Chlorides wohl gebildet haben wird, aber sofort gespalten worden ist.

Das hierbei zur Hydrolyse nötige Wasser wird der (sogenannte) absolute Alkohol entweder selbst enthalten oder durch eine innere Kondensation geliefert haben. Letzteres scheint das Wahrscheinlichere zu sein, da einerseits die betreffende Reaktion sehr lebhaft verläuft und deshalb eine direkte Beteiligung des Alkohols an ihr zu vermuten ist, andererseits nach M. Pauly[3]), sowie A. Hantzsch und F. Kraft[4]) Benzophenonchlorid mit trockenem Ammoniakgas (im Gegensatz zu der Behauptung von Arno Behr[5]) nicht reagiert.

[1]) Annal. 187, 199 und 217 [1877].
[2]) Annal. 187, 217—218 [1877].
[3]) Annal. 187, 217—218 [1877].
[4]) B. 24, 3517 [1891].
[5]) B. 3, 752 [1870].

Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institute der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

73. Weitere Studien über die Aloe, besonders einige seltenere Aloesorten.

Von A. Tschirch und R. Hoffbauer.

(Eingegangen den 13. V. 1905.)

Die nachstehend mitgeteilten Untersuchungen beziehen sich auf einige seltenere Aloesorten, besonders auf das aus ihnen dargestellte Aloin, ferner enthalten sie eine vergleichende Untersuchung der Aloresinotannolresine und der Aloresinotannole selbst, sowie Studien über das Aloinrot.

I. Aloine.

1. Zansibar-Aloin (Zanaloin).

Die Zansibaraloe, die wir untersuchten, war von matter, brauner bis rotbrauner Farbe und zeigte, mit verdünntem Weingeist befeuchtet, unter dem Mikroskop eine große Menge kleiner Krystallnadeln, zu Rosetten angeordnet. Der Geruch war schwach aromatisch. Im Gegensatz zu den meisten Aloesorten war die Droge sehr feucht und ließ sich sehr schlecht pulvern. In Wasser und verdünntem Weingeist löste sie sich beim Erwärmen fast völlig bis auf einige Verunreinigungen von Pflanzenresten und solchen von Tierfellen, die von der Bearbeitung und der Verpackung herrührten.

Um das Aloin darzustellen, versuchten wir zunächst die Schäfer'sche Methode[1]), welche auf den den Aloinen zukommenden Eigenschaften beruht, in ammoniakalischer Lösung mit alkalischen Erden sehr schwer lösliche Verbindungen einzugehen, die mit Säuren zerlegt, Aloin liefern.

100,0 Aloe wurden in 600,0 heißem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gelöst und die Lösung nach dem Erkalten von dem ausgeschiedenen Harze abgegossen und filtriert. Das Filtrat wurde dann mit 100 ccm 20%igem Ammoniak gemischt und eine Lösung von 30,0 Calciumchlorid in 60,0 Wasser unter Umrühren zugesetzt.

Während sich, mit Ausnahme der Natalaloe, bei den anderen Aloesorten ein gelber Niederschlag von Aloinkalk bildet, der mit Salzsäure zerlegt, eine Lösung von Aloin und $CaCl_2$ liefert, blieb die Flüssigkeit bei der Zansibaraloe, selbst nach eintägigem Kochen, klar. Wir versuchten nun den Kalk durch Einleiten von CO_2 zu fällen, in der Annahme, daß das Aloin

[1]) Yearbook of Pharm. 1898, 178.

mit ausfallen würde, — aber selbst nach längerem Einleiten erhielten wir nur einen Niederschlag von kohlensaurem Kalk.

Unter den bis jetzt bekannten Aloesorten ist daher, mit Ausnahme der in so vieler Beziehung abweichenden Natalaloe, die Zansibaraloe die einzige, bei welcher die Schäfer'sche Methode nicht zum Ziele führt. Auch die Methode, welche Léger neuerdings zur Darstellung der Aloine angegeben, führte bei der Zansibaraloe zu keinem positiven Resultate: 100,0 der Aloe wurdem im Wasserbade am Rückflußkühler mit 360 ccm Chloroform und 120 ccm Methylalkohol vier Stunden lang erhitzt. Die entstandene braune Flüssigkeit wurde alsdann abgegossen und destilliert; es hinterblieb ein brauner Rückstand, der in Methylalkohol derart aufgenommen wurde, daß in der Kälte eine sirupartige Lösung entstand, welche dann an einem kühlen Orte zur Krystallisation hingestellt wurde. Selbst nach drei Monaten zeigte sich hier keine Krystallisation. Der Auszug war nach dieser Zeit völlig eingetrocknet und bildete ein braunes harzartiges Extrakt, das sich bei 40° in Wasser löste. Die bei dieser Temperatur hergestellte wässerige Lösung trübte sich beim Erkalten durch die Ausscheidung eines gelbbraunen harzartigen Körpers, von dem wir annahmen, daß er die Krystallisation des Aloins verhindere, welche Beobachtung wir häufiger bei der Bearbeitung harzhaltiger Lösungen gemacht hatten. Den filtrierten wässerigen Auszug dampften wir ein und erhielten nach Zusatz von etwas Weingeist nach dem Erkalten der Lösung Krystalle, die mittelst der Schouteten'schen Reaktion — (Versetzen der wässerigen Lösung mit Borax, Auftreten der für Aloine charakteristischen grünen Fluoreszenz) — als Aloin charakterisiert wurden. Die Ausbeute betrug allerdings nur 1%. Wir suchten daher nach einer anderen ergiebigeren Darstellungsweise.

Wir machten zunächst einen Versuch mit der alten Methode von Léger: 100,0 Zansibaraloe, mit 100 ccm Methylalkohol 3 Tage lang mazeriert, wurden auf 50—60° erhitzt und allmählich 550 ccm trockenes Chloroform hinzugefügt.

Die Mischung wurde kräftig durchgeschüttelt und sich selbst in einem Scheidetrichter 24 Stunden überlassen. Sie hatte sich nach dieser Zeit in zwei Schichten getrennt, eine obere dunkelere Schicht und eine untere von hellerer Farbe. Die untere Schicht wurde alsdann abgelassen, auf dem Wasserbade abdestilliert und das erhaltene Destillat von Chloroform und Methylalkohol wieder mit dem ungelöst gebliebenen Anteil im Scheidetrichter geschüttelt. Diese Behandlung wurde noch ein drittes Mal wiederholt und alsdann der Destillationsrückstand, welcher aus einer kleberigen, bräunlichen Masse bestand, mit Hilfe der erwähnten Mischung von Chloroform und Methylalkohol zur Sirupkonsistenz gebracht. Nach einiger Zeit hatte sich eine kleine Menge gelber Krystalle gebildet, welche mittelst der Bornträger'schen Reaktion und des Schmelzpunktes als Emodin charakterisiert wurden.

Bessere Resultate erzielten wir mit der Methode, welche Pedersen[1]) bei der Barbadosaloe mit so gutem Erfolge angewandt hatte: 100,0 Zansibaraloe wurden in gepulvertem Zustande mit 100,0 konzentriertem Alkohol übergossen und einige Tage unter Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur hingestellt. Schon nach kurzer Zeit sammelte sich am Boden der Flasche eine reichliche Menge eines hellgelben Körpers an, während die überstehende, klare, dunkelbraune Harzlösung dekantiert werden konnte. — Der gelbe Körper, welcher auf einem Filter gesammelt wurde, erwies sich unter dem Mikroskop als krystallinisch; er löste sich selbst beim Erwärmen nur wenig in Chloroform und Methylalkohol oder konzentriertem Alkohol; dagegen leicht in verdünntem Alkohol, aus welcher Lösung er sich nach kurzer Zeit in gelbweißen Krystallbüscheln an den Wandungen des Gefäßes abschied.

---

[1]) Inaug.-Dissert., Bern 1898, S. 21.

(Fortsetzung folgt.)

Metakalin

festes m-Kresolseifenpräparat,

von konstanter Zusammensetzung in dosierter Form (Tabletten à 1 und 2½ g. Patronen à 10 g.). Bequem zu handhaben, leicht zu transportieren (bes. auf Reisen), sauber im Gebrauch.

Citarin

harnsäurelösendes Formaldehydderivat.

Neues Mittel gegen Gicht,

prompt wirkend, unschädlich, angenehm im Geschmack.

Tannigen

prompt wirkend bei chronischer und akuter Enteritis, speziell auch der Kinder. Geschmackfrei, unschädlich, den Appetit nicht beeinträchtigend.

Protargol

Eisen-Somatose

FARBENFABRIKEN BAYER BAYER vorm. FRIEDR. BAYER & Co. ELBERFELD

Aristochin

Theocin-Natr. acet.

Creosotal-Bayer

Duotal-Bayer

Theobromin. pur., Theobromin.-Natr. salicylic. — *Phenacetin — Sulfonal — Piperazin — Salol — Salicylsäure und salicylsaures Natron*

„Marke Bayer"

bekannt durch grösste Reinheit und hervorragend schönes Aussehen.

Acid. salicylic. voluminos., besonders geeignet für Handverkauf.

Apotheken-Einrichtungen

in einfacher wie reicher Ausführung

liefert

Peter Sauerwein, Tischlermeister

Berlin SW., Belle-Alliance-Strasse 84.

Franz Klein, Cigarren-Importeur

Charlottenburg, Kantstr. 51.

Telephon 4012 u. 4347. Telephon 4012 u. 4347.

Lieferant zahlreicher Vereine

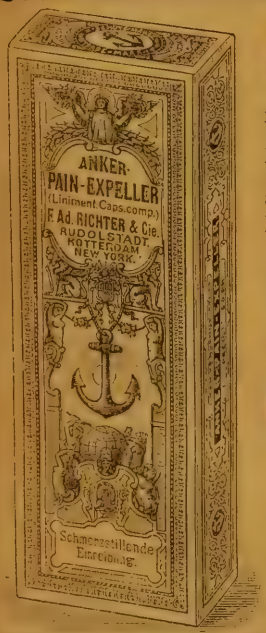
empfiehlt

abgelagerte Hamburger und Bremer Cigarren von 45—300 Mark per Mille.

Nicht Convenirendes wird umgetauscht. Probesendungen zum Kistenpreis.

Lager von echten russischen, türkischen, egyptischen Cigaretten, sowie feinsten holländischen Rauchtabaken.

Geschäftsprincip: Darbietung unübertrefflicher Qualitäten.



Anker-Pain-Expeller

ist das ursprüngliche und mithin **allein echte** Präparat; alle andern gleich oder ähnlich benannten Erzeugnisse sind lediglich Nachahmungen des **von uns eingeführten** Pain-Expellers. Und da das Publikum dies weiß, so wird nachweislich nur mit dem Original-Präparat ein lohnender Umsatz erzielt. Die Verpackung unsrer sämtlichen Präparate entspricht den gesetzlichen Vorschriften, wofür wir die volle Garantie übernehmen.

F. Ad. Richter & Cie.,

chemisch-pharmazeutische Fabrik,

Rudolstadt und Nürnberg,

mit Zweigniederlassungen in

Wien, Olten, Rotterdam, St. Petersburg und New-York.

Eigne Glashütte in Konstein.

Zu kaufen gesucht.

Archiv der Pharmacie

1839 und Folge

komplett und einzelne Jahrgänge.

Offerten durch die Expedition unter Ar.

Sapolentum Hydrarg. Görner

zur farblosen Quecksilber-Schmierkur

ist in Gelatinekapseln dispensierte 33 1/3 % Quecksilbersalbe, löst sich in Wasser.

Preis für 1 Schachtel mit je 10 Kapseln: à 3 gr. = 1.50, à 4 gr. = 1.75, à 5 gr. = 2 M., wie ungt. ciner. in Papier.

Zu beziehen durch alle Großhandlungen oder direkt von

Görner, Hofapotheker

Berlin W., Ansbacherstr. 8.

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 243. Heft 6.

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1905.

SEP S - 1905

Ausgegeben den 19. August 1905.

INHALT.

Seite

A. Tschirch und R. Hoffbauer, Weitere Studien über die Aloe, besonders einige seltenere Aloesorten (Schluß) 401

K. Jouck, Ueber die blausäureabspaltenden Glykoside in den Kirschlorbeerblättern und in der Rinde des Faulbaumes (Prunus Padus) 421

C. Mai und C. Rath, Ueber Bestandteile der Früchte von Copaifera Mopane 426

J. Berendes, Ueber das Silphion der Alten 430

O. A. Oesterle, Ueber die Chrysophansäure 434

A. Tschirch und U. Cristofoletti, Ueber die Rhaponticwurzel . 443

E. Rupp, Ueber titrimetrische Bestimmungen und Trennungen von Cyaniden, Rhodaniden und Chloriden 458

Derselbe, Ueber eine Gehaltsbestimmung des offizinellen Quecksilbercyanids 468

H. Beckurts und G. Frerichs, Beiträge zur Kenntnis der Angosturabasen 470

Eingegangene Beiträge.

H. Beckurts, Ueber die Einwirkung des Broms auf Strychnin.
L. Rosenthaler, Ueber das Saponin der weißen Seifenwurzel.

(Geschlossen den 13. VIII. 1905.)

SANATOGEN

wirksamstes nervenstärkendes Kräftigungsmittel.

Von mehr als 2000 Aerzten aller Culturländer erprobt und

glänzend begutachtet.

Literatur auf Wunsch gratis und franco von Bauer & Cie., Berlin S.W. 48.

Anzeigen.

1/1 Seite zum Preise von M 50.—; 1/2 Seite zum Preise von M 30.—; 1/4 Seite zum Preise von M 20.—; 1/8 Seite zum Preise von M 10.—. Die Grundschrift ist Petit. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 4200 — M 10.—. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv“ entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Die so erhaltenen Krystalle gaben nicht die Bornträger'sche Reaktion; die wässerige Lösung fluoreszierte stark nach Zusatz von Borax und färbte sich, mit Kupfersulfat versetzt, stark gelb, welche Reaktionen den Körper als das gesuchte Zansibaraloin charakterisierten. Die Ausbeute betrug 3% Aloin. Im Gegensatz zu dem Aloin, welches Flückiger[1]) 1871 aus einer Zansibaraloe gewann, war das von uns dargestellte Aloin nur in kleinen Mengen löslich in Methylalkohol und krystallisierte aus dieser Lösung auch nicht in gut entwickelten, langen nadelförmigen Prismen, sondern setzte sich stets in Büscheln oder Krusten an die Wandungen des Gefäßes.

Am reichlichsten wurde das Aloin von mit Wasser zu gleichen Teilen verdünntem Weingeist gelöst, ferner löste es sich in Pyridin, Essigsäure, Mineralsäuren, verdünnten Alkalien und Ammoniak. Unlöslich dagegen war es in Aether, Benzol, Chloroform, Toluol, Petroläther und Aceton.

Iso-Aloin (Iso-Zanaloin), welches von Léger[2]) aus der Barbadosaloe und der Jaferabadaloe als steter Begleiter der Aloine gewonnen wurde, enthält die Zansibaraloe nicht.

Der Schmelzpunkt des aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten Zansaloins liegt zwischen 210 und 212°. Wir glaubten denselben schärfer zu erhalten, wenn wir, wie Klaveness[3]) das mit Erfolg bei dem Nataloin getan, das Zanaloin aus Eisessig krystallisierten und das erhaltene Produkt nochmals in verdünntem Alkohol lösten. Selbst nach dieser Behandlung und Trocknen des Aloins bei 110° schmolz dasselbe zwischen 210 und 212°.

Die Aloine der drei anderen Aloesorten der Jaferabadaloe, der nach neuer Methode dargestellten Barbadosaloe und einer Curaçaoaloe darzustellen, gelang am besten nach der alten Léger'schen Methode, welche im Vergleich zu den anderen bekannten Bereitungsweisen stets die größte Ausbeute lieferte. Wie anfangs geschildert, beruht die Methode darauf, die Aloe durch Digerieren in Methylalkohol zu lösen und das Harz durch reichlichen Zusatz von Chloroform abzuscheiden, sodaß eine Lösung des Aloins und Emodins in dem Gemisch von Methylalkohol und Chloroform entsteht, welches abdestilliert eine reichliche Krystallisation von schon ziemlich reinem Aloin liefert.

---

[1]) Pharmaceutical. Journal 1871. The chrystalline principles in Aloes.
[2]) Journ. de Chimie et de Pharm. 1897, VI, 153.
[3]) Inaug.-Dissert. Bern, 1901.

2. Jaferabad-Aloin (Jafaloin).

Die bearbeitete Droge, die wir Herrn Hooper in Calcutta verdanken, bildete nicht, wie die meisten Aloesorten, kompakte Stücke oder Kuchen, sondern sie bestand aus erbsengroßen, unregelmäßigen Körnern, von fast schwarzer Farbe, die durch eine gelbe Bestäubung etwas verdeckt wurde.

Die Droge besaß, wie jede Jaferabadaloe, ausgesprochenen Hepaticatypus; unter dem Mikroskop, mit verdünntem Weingeist befeuchtet, zeigte sie nach kurzer Zeit reichliche Krystalle. Der Geruch der Aloe war schwach aromatisch, der Geschmack intensiv bitter.

Das auf die oben erwähnte Weise dargestellte Aloin der Jaferabadaloe bildet, aus Chloroform und Methylalkohol umkrystallisiert, schöne lange Nadeln von etwas hellerer Farbe, als das Barbaloin. Der Schmelzpunkt des Jaferabadaloins betrug nach mehrmaligem Umkrystallisieren 152° (unk.); bei 147° sintert der Körper zusammen. Die Lösungsverhältnisse sind dieselben, wie beim Barbaloin, es löst sich also leicht in Wasser, Alkohol, Aceton, Phenol und Schwefelsäure und ist unlöslich in Benzol, Aether, Petroläther und Chloroform unter der Bedingung, daß das Aloin völlig trocken ist und auch die Lösungsmittel wasserfrei sind. Jaferabadaloin und auch Barbaloin lassen sich aus ihrer wässerigen Lösung mit Aether ausschütteln.

Die Löslichkeit des Aloins in Wasser wird durch Anwesenheit minimaler Mengen Alkali wesentlich erhöht und in einprozentiger Natron- oder Kalilauge löst es sich außerordentlich leicht mit brauner Farbe, während die wässerige Lösung nur schwach gelb gefärbt erscheint.

Isoaloin enthielt die untersuchte Jaferabadaloe nicht, im Gegensatz zu einer Jaferabadaloe, welche von Léger[1]) untersucht wurde.

3. Barbados-Aloin (Barbaloin).

Dieses schon so häufig untersuchte Aloin stellten wir aus einer Droge dar, die neuerdings in den Handel gebracht wird und wegen ihrer Reinheit und gleichmäßigen Beschaffenheit Beachtung verdient. Wir verdanken dieselbe Herrn Dr. van Itallie in Utrecht. Diese Aloe aus Curaçao, als „Aloe barbadensis“ in den Handel gebracht, zeichnet sich schon durch ihre saubere Verpackung aus, die aus mit Pergamentpapier belegten Blechkästen besteht.

Da die Droge nicht gekocht, sondern an der Sonne eingedickt wurde, gehört sie, wie auch ihr Aeußeres zeigt, zum Hepaticatypus. Sie gleicht also der sog. Ugandaaloe. Die Farbe ist schokoladenbraun, der Geruch angenehm aromatisch.

---

[1]) Journ. de Chimie et de Pharm. 1897, VI, 153.

Nach diesen Eigenschaften ist es dieselbe Droge, die van der Wielen[1]) und van Itallie[2]) beschrieben haben. Die Aloe zeichnete sich durch besondere Reinheit aus und löste sich in Alkohol bis auf 1,2%. Der Aschegehalt betrug 2%. Das Aloin dieser Droge gleicht dem der Curaçaoaloe völlig. Aus dem Gemisch von Chloroform und Methylalkohol krystallisiert es in langen, glänzenden Nadeln von gelber Farbe. Der Schmelzpunkt liegt ebenfalls bei 147° (unk.). Isoaloin enthält die nach dem neuen Verfahren dargestellte Barbadosaloe nur in geringen Mengen.

4. Curaçao-Aloin (Curaloin).

Die zur Darstellung dieses Aloins benutzte Aloe erhielten wir ebenfalls von Dr. van Itallie in einem Blechkasten verpackt, worauf die Lieferanten „Brocades und Stheemann Apothekers Meppel" noch verzeichnet waren. Die Droge war von dunkelbrauner Farbe, auf dem muscheligen Bruche stark glänzend; unter dem Mikroskop mit verdünntem Alkohol befeuchtet, zerging sie emulsionsartig zu größeren oder kleineren Tropfen ohne alle Krystalle. Der Geruch der Aloe war ein sehr unangenehmer, an „Negerschweiß" erinnernd[3]), wodurch die nach dem alten Verfahren bereiteten Curaçaoaloesorten sich überhaupt auszeichnen.

Das aus Methylalkohol und Chloroform wiederholt umkrystallisierte Aloin war von glänzender, hellgelber Farbe und bildete lange, schön ausgebildete Nadeln, die bei 147° (unk.) schmolzen. Die Lösungsverhältnisse glichen denen des Barb- und Jaferabadaloins.

Besonders bemerkenswert ist der Reichtum der Curaçaoaloe an Isoaloin, welches noch sehr deutlich in Lösungen der Aloe 1 : 1000 reagiert. Es ist hier in größerer Menge, als bei der Barbadosaloe, durch Umkrystallisieren des Aloins zu erhalten.

Nach unserer Beobachtung krystallisieren die Aloine, ausgenommen das der Zansibaraloe aus dem erwähnten Chloroform-Methylalkoholgemisch in besserer Form, als aus den bisher benutzten Lösungsmitteln. Während das Aloin aus 70%igem Alkohol in mikrokrystallinischen Nadeln von Pedersen[4]) und Aschan[5]) erhalten wurde, krystallisierte es aus obigem Gemisch in mit bloßem Auge sichtbaren, langen,

[1]) Pharm. Weekblad 1901, 39, 5.
[2]) Pharm. Weekblad 1903, 49.
[3]) Flückiger, Pharmakognosie, S. 110.
[4]) Inaug.-Dissert. Bern, 1898, S. 48.
[5]) Untersuch. einiger v. Cap stammenden Aloesorten, 1903, Arch. d. Pharm. S. 342.

glänzenden Krystallnadeln. Die Lösung des Aloins in Chloroform und Methylalkohol ist ferner nicht so leicht der Oxydation unterworfen, als die alkoholischen Lösungen, sodaß es nicht nötig ist, wie Pedersen (l. c.) angibt, die Lösungen mit Aether zu überschichten. Chloroform und Methylalkohol lösen die Aloine leicht in der Wärme und scheiden dieselben bei geeigneter Konzentration und beim Erkalten wieder ab.

Zur nochmaligen Untersuchung und zum Vergleich mit den anderen Aloinen wurden noch zwei weitere Aloine herangezogen: Das eine war ein Barbaloin, von Herrn Léger in Paris dargestellt, das andere war ein im Berner Pharmazeutischen Laboratorium dargestelltes Capaloin (Ugandaaloin). Das „Barbaloin Léger" schmolz, bei 110° getrocknet, bei 145° (unk.), das andere schmolz nach dem Trocknen bei 142°. Beide Aloine krystallisierten wir aus dem erwähnten Chloroform-Methylalkoholgemisch um und erzielten bereits nach einmaligem Umkrystallisieren eine Erhöhung des Schmelzpunktes auf 147°, der nach weiterem Umkrystallisieren konstant blieb.

Vergleicht man nun die Schmelzpunkte der aus Chloroform und Methylalkohol umkrystallisierten und bei 110° getrockneten Aloine: Barbaloin 147°, Curaloin 147°, Barbaloin Léger 147°, Capaloin (Ugandaaloin) 147°, Jafaloin 152°, Zanaloin 212°, so gelangt man zu dem Ergebnis, daß das Jafaloin und das Zanaloin unter einander und von den vier ersten verschieden sein müssen.

Die Identität der vier erstgenannten Aloine unter einander, versuchten wir, bevor wir zur Elementaranalyse schritten, durch den „Schmelzpunkt der Gemische" klar zu legen:

Diese Methode beruht darauf, daß bei einem Gemisch gleicher Teile zweier Körper, die identisch sind, der Schmelzpunkt keine Veränderung erleidet. Der Versuch hatte folgendes Ergebnis: Barbaloin + Curaloin 147°, Curaloin + Barbaloin Léger 147°, Curaloin + Capaloin 152°, Barbaloin Léger + Capaloin 152°.

Hieraus ergibt sich die Identität des Barbaloins mit dem Curaloin. Die Erhöhung des Schmelzpunktes, welche das Capaloin hervorgerufen, ist merkwürdig, erstens, weil in der Regel der Schmelzpunkt bei ungleichen Körpern eine Erniedrigung erfährt, zweitens, weil damit der Zweifel Berechtigung fände, den Tschirch und Aschan[1]) auf Grund von Verbrennungen hinsichtlich der Identität des Capaloins mit dem Barbaloin ausgesprochen; sie halten das Capaloin vielleicht für isomer mit dem Nataloin. Weitere Untersuchungen wären hier also notwendig.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1903, S. 342, Unters. einiger vom Cap stammenden Aloesorten.

Für die Elementaranalyse benutzten wir ausgenommen beim Zanaloin, nur die aus Chloroform und Methylalkohol krystallisierten Aloine. Dieselben wurden zunächst im Exsiccator und dann im Trockenschrank bei 110° getrocknet, da, wie Pedersen[1]) bereits konstatiert hatte, das Aloin erst bei dieser Temperatur das letzte Molekül Krystallwasser verliert; jedoch trockneten wir nicht im Wasserstoffstrom, da das Aloin dabei eine graue Farbe annimmt. An der Luft bei 110° getrocknet, verändert es sich nicht.

Die so gereinigten und getrockneten Aloine gaben, im Sauerstoffstrom verbrannt, folgende Zahlen:

Barbaloin:

I. 0,1520 g Substanz lieferten 0,3340 g CO_2 und 0,0700 g H_2O.
II. 0,0980 „ „ „ 0,2162 „ „ „ 0,0472 „ „

Gefunden:

	I.	II.	im Mittel
C	59,93	60,16	60,04%
H	5,15	5,39	5,27 „.

Curaloin:

I. 0,1204 g Substanz lieferten 0,2652 g CO_2 und 0,0556 g H_2O.
II. 0,1402 „ „ „ 0,3098 „ „ „ 0,0642 „ „

Gefunden:

	I.	II.	im Mittel
C	60,07	60,26	60,16%
H	5,17	5,13	5,15 „.

Barbaloin, Léger:

0,0892 g Substanz lieferten 0,1960 g CO_2 und 0,0422 g H_2O.

Gefunden:

C 59,93%
H 5,30 „.

Die Zahlen dieser drei Aloine stimmen gut mit der Formel $C_{16}H_{16}O_7$, welche verlangt: 60,0% C, 5,0% H.

Capaloin, aus Ugandaaloe:

0,0777 g Substanz lieferten 0,1708 g CO_2 und 0,0402 g H_2O.

Gefunden:

C 59,95%
H 5,79 „.

Capaloin, aus Aloe lucida:

0,1258 g Substanz lieferten 0,2788 g CO_2 und 0,0636 g H_2O.

Gefunden:

C 59,79%
H 5,66 „.

---

[1]) Inaug.-Dissert. Bern 1898, S. 56.

Zanaloin:

I. 0,1600 g Substanz lieferten 0,3520 g CO_2 und 0,0812 g H_2O.
II. 0,1468 „ „ „ 0,3224 „ „ „ 0,0768 „ „

Gefunden:

	I.	II.	im Mittel
C	60,00	59,89	59,94%
H	5,68	5,86	5,77 „.

Auch bei den Zahlen dieser drei Aloine sieht man eine Uebereinstimmung. Die Zahlen stimmen am besten auf die Formel $C_{16}H_{18}O_7$, welche 59,99% C und 5,63% H verlangt.

Jafaloin:

I. 0,1204 g Substanz lieferten 0,2670 g CO_2 und 0,0600 g H_2O.
II. 0,0924 „ „ „ 0,2054 „ „ „ 0,0440 „ „
III. 0,1434 „ „ „ 0,3182 „ „ „ 0,0708 „ „

Gefunden:

	I.	II.	III.	im Mittel
C	60,48	60,62	60,51	60,54%
H	5,58	5,33	5,53	5,48 „.

Die Zahlen des Jafaloins sind von denen des Cap- und Zanaloins um ca. 0,6% C abweichend.

Die Resultate obiger Analysen, sowie die Zahlen sämtlicher früher gemachten Elementaranalysen der Aloine (vergl. die tabellarische Zusammenstellung) stimmen nicht auf die Formel $C_{21}H_{20}O_9$, welche Léger vorgeschlagen hat. Diese Formel verlangt: C 60,54%, H 4,87%.

Barbaloin und Curaloin.

Autoren	Umkrystallisiert aus	Getrocknet	Elementaranalyse % C	% H	Formel von den Autoren berechnet
Stenhouse	Wasser	im Vakuum	60,63	5,58	$C_{34}H_{18}O_{14}$
Liebelt	Alkohol	bei 100°	58,46	5,61	$C_{15}H_{16}O_7$
Tilden	—	—	—	—	—
Schmidt	Alkohol	im Vakuum	59,23	5.61	$C_{16}H_{18}O_7$
Treumann I	„	110°	59,334	6,329	$C_{43}H_{60}O_{21}$
II	„	über P_2O_5	58,685	5,890	$C_{48}H_{58}O_{21}$
III	„	100°	60,090	6,109	$C_{17}H_{20}O_7$
IV	„	über P_2O_5 5 Mon	58,721	5,457	$C_{44}H_{49}O_{20}$
V	„	im Vakuum	58,632	5,545	$C_{44}H_{49}O_{20}$
Groenewold I	70% Alkohol	100° im Vakuum	59,96	5,36	$C_{16}H_{16}O_7$
II	70 „ „	100-110° i. H-Str.	59,97	5,36	$C_{16}H_{16}O_7$
III	70 „ „	über P_2O_5	59,44	5,54	$C_{16}H_{16}O_7$
IV	70 „ „	100-110° i. H-Str.	60,03	5,42	$C_{16}H_{16}O_7$
Tschirch u. Pedersen	70 „ „	100-110° „ „	60,017	5,073	$C_{16}H_{16}O_7$
Léger	Methylalkohol	über P_2O_5	59,84	5,24	$C_{16}H_{16}O_7$
„	Chlorof. u. Methylalk.	—	59,93	5,35	$C_{21}H_{20}O_9$
Tschirch u Hoffbauer					
(Barbaloin)	„ „	110°	60,04	5,27	$C_{16}H_{16}O_7$
(Curaloin)	„ „	110°	60,16	5,15	$C_{16}H_{16}O_7$
(Léger's Präparat)	„ „	110°	59,93	5,30	$C_{16}H_{16}O_7$

Capaloin.

Autoren	Umkrystallisiert aus	Getrocknet	Elementaranalyse % C	% H	Formel von den Autoren berechnet
Treumann I. . . .	Alkohol	über P_2O_5	59,422	6,127	$C_{46}H_{56}O_{29}$
II. . . .	„	„ „	59,112	5,888	$C_{45}H_{54}O_{29}$
Kosmann.	(Amorph.)	im Wasserbade	52,28	5,70	$C_{34}H_{32}O_{20}$
Stoeder	—	—	—	—	—
Léger.	Methylalkohol	?	60,005	5,557	$C_{16}H_{16}O_7$
Tschirch u. Klaveness	Alkohol	100°	59,78	5,47	$C_{16}H_{16}O_7$
Tschirch u. Aschan .	konz. Alkohol	100°	59,99	5,63	$C_{16}H_{18}O_7$
Tschirch u Hoffbauer					
(Capaloin) . . .	Chlorof. u. Methylalk.	110°	59,79	5,66	$C_{16}H_{18}O_7$
(Ugandaaloin) . .	„ „	110°	59,95	5,79	$C_{16}H_{18}O_7$

Socaloin.

Treumann I. . . .	schw. Weingeist	Vakuum	59,350	5,722	$C_{45}H_{52}O_{20}$
II. . . .	„ „	über P_2O_5 (5 Mon.)	59,397	5,627	$C_{45}H_{52}O_{20}$
Flückiger	Methylalkohol	über H_2SO_4	59,20	5,94	$C_{34}H_{38}O_{15}$
Sommagura	—	—	—	—	$C_{15}H_{16}O_7$
Tschirch u. Pedersen .	schw. Weingeist	100° i. H-Str.	59,470	5,54	$(C_{34}H_{38}O_{15})$

Zanaloin.

Tschirch u. Hoffbauer	—	110°	59,94	5,77	$C_{12}H_{18}O_7$

Jafaloin.

Tschirch u Hoffbauer	Chlorof. u. Methylalk.	110°	60,54	5,48	—

Die Identität der Aloine[1]) ist also nach den bisher erhaltenen Analysenzahlen noch in Frage gestellt.

Nach unseren Untersuchungen und Analysen sind Barbaloin und Curaloin miteinander identisch, sowie ferner Capaloin und Ugandaaloin.

Jafaloin ist jedenfalls ein anderer Körper; Léger[2]) fand in demselben eine beträchtliche Menge Isoaloin, während das von uns dargestellte Jaferabadaloin völlig frei von Isoaloin war.

Nataloin steht abseits ebenso bezüglich des Schmelzpunktes Zanaloin.

II. Aloinrot.

1. Curaloinrot.

Ein wenig untersuchter Körper ist das Aloinrot, welches bis jetzt nur aus der Natalaloe von Klaveness[3]) und Aschan[4]) isoliert

[1]) Léger, Sur les aloïnes, Bulletin de la Société chimique de Paris 1899, p. 668. Léger, Sur les aloïnes de l'aloës, Bulletin de la Société chimique de Paris 1900, p. 795.

[2]) Léger, Aloës et aloïnes, Journal de Pharmacie et de Chimie 1902.

[3]) Inaug.-Dissert. Bern, 1901, S. 22.

[4]) Arch. d. Pharm. 1903, S. 357.

wurde. Bis zur Entdeckung des Isoaloins von Léger[1]) hielt man die Rotfärbung, welche in Aloinlösungen aus Barbaloin oder Curaloin durch die sogenannte Klunge'sche Reaktion hervorgerufen wurde, für bedingt durch ein Oxydationsprodukt des Aloins. Heute weiß man jedoch, daß diese Rotfärbung nur durch das Isoaloin bedingt wird, und daß reines vom Isoaloin befreites Aloin durch die Klunge'sche Reaktion nur tiefgelb gefärbt wird. Daher gelang es Schaer[2]), welcher isoaloinhaltiges Barbaloin mit Kupfersulfat und mit Essigsäure angesäuerter Cyankalilösung oxydierte, nur ein Mal, den roten Körper in kleinen Mengen abzuscheiden, da ja das Isoaloin das Barbaloin nur in geringen Mengen begleitet.

Bei der Darstellung des Curaloins nach dem alten Léger'schen Verfahren, verblieb im Scheidetrichter das Harz, welches wir durch Weingeist zu lösen versuchten. Dieses gelang jedoch nur teilweise, denn ungelöst blieb ein dunkelbrauner Körper zurück, der sich in Wasser mit schön dunkelroter, bei stärkerer Verdünnung mit kirschroter Farbe löste. Diese Lösung verdampften wir auf dem Wasserbade und erhielten aus derselben nach dem Erkalten die Abscheidung eines dunkelroten, harzartigen Körpers, der an die Aloinrote erinnerte, wie sie — wie oben erwähnt — aus der Natalaloe erhalten worden sind.

Nachdem der Körper gesammelt worden war, wurde er bei gewöhnlicher Temperatur auf Glasplatten getrocknet und, da fraglos nach harzhaltig, auf geeignete Weise gereinigt. Er löste sich leicht in verdünnten Alkalien mit rotbrauner Farbe und schied sich auf Zusatz von Salzsäure wieder aus, da letztere aber den Körper zu verändern schien, benutzten wir diese Methode nicht zur Reinigung. Dagegen scheint folgende Methode zur Reinigung der Aloinrote sehr geeignet.

Das harzhaltige Aloinrot wird kalt in Pyridin gelöst und aus dieser Lösung das Harz durch einen geringen Ueberschuß von Aether gefällt. Das Harz setzte sich alsbald an dem Boden des Gefäßes ab, und so erhält man eine prachtvoll kirschrote Lösung des Aloinrotes in Pyridinäther. Den Aether zogen wir auf dem Wasserbade ab und stellten die resultierende Lösung des Aloinrotes in Pyridin an einen kühlen Ort zur Krystallisation. Selbst nach 3 Monaten war die Lösung noch klar; wir destillierten daher das Pyridin auf dem Oelbade ab, lösten den kirschroten Rückstand in verdünntem Ammoniak, filtrierten und säuerten die Lösung mit Salzsäure an. Nach kurzer Zeit schieden sich rote Flocken aus, die auf einem kleinen Filter gesammelt und bei 60° getrocknet wurden. Auf diese Weise isolierten wir aus der

---

[1]) Bull. Soc. chim. (3), 21, S. 639.
[2]) Arch. d. Pharm. 1900, S. 280.

Curaçaoaloe einen aschefreien, roten Körper, welcher, analog dem Nataloinrot, als „Curaloinrot" bezeichnet werden kann. Die Ausbeute war allerdings sehr gering, sie betrug etwa 0,07%, — man muß jedoch berücksichtigen, daß nur geringe Mengen Isoaloin in der Curaçaoaloe vorhanden sind, und hat auch bei der etwas komplizierten Reinigungsweise mit Verlusten zu rechnen.

Das Curaloinrot löst sich leicht mit roter Farbe in Wasser, in Ammoniak und verdünnnten Alkalien; in geringen Mengen wird es von konzentriertem Alkohol, Aether und Chloroform aufgenommen, völlig unlöslich dagegen ist es in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Eine wässerige Lösung von Chloralhydrat verändert die rote Farbe in keiner Weise, fügt man jedoch zu der Lösung des Aloinrotes reduzierende Substanzen, wie Schwefelwasserstoff, Pyrogallol, Natriumthiosulfat, schweflige Säure, so geht die Farbe nach tagelangem Stehen in eine gelbliche über.

Wasserstoffsuperoxyd verändert die Farbe der Aloinrotlösung nicht.

Daß das Curaloinrot denselben Kern besitzt, wie das Aloin, glauben wir dadurch erwiesen zu haben, daß Curaloinrot mit konzentrierter Salpetersäure auf dem Dampfbade behandelt, Chrysaminsäure liefert, welche wir durch folgende Reaktionen charakterisierten: Selbst kleine Mengen Säure gaben beim Zusatz von Schwefelammonium eine blauschwarze Lösung unter Bildung von Tetramidochrysazin. Beim Kochen mit Ammoniak wurde die Lösung unter Bildung von Chrysaminsäure purpurrot. Beim Kochen der Lösung mit essigsaurem Kali bildet sich unter Freiwerden der Essigsäure chrysaminsaures Kali, das sich mit tiefroter Farbe in Wasser löst.

2. Nataloinrot.

Da die Darstellung des Aloinrotes aus der Curaçaoaloe ein gutes Resultat geliefert hatte, wurde ein Nataloinrot, welches aus den neutralisierten Fällungsflüssigkeiten der Reinharzdarstellung der Natalaloe gewonnen worden war, zur Untersuchung herangezogen. Auch das Nataloinrot scheint ein Oxydationsprodukt des von den andern Aloinen so gänzlich verschiedenen Nataloins zu sein.

Während das durch Umkrystallisieren vom Isoaloin befreite Barbaloin — das Aloin par excellence, — oder das ebenso gereinigte Curaloin (die anderen Aloine kommen nicht in Betracht, da sie nicht von Isoaloin begleitet sind) in ihrer wässerigen oder alkoholischen Lösung weder durch den Luftsauerstoff, noch durch andere Oxydationsmittel Aloinrot bilden (sie spalten vielmehr allmählich Emodin ab), verändert sich die Lösung des Nataloins bereits nach zweistündigem Kochen an der Luft, die anfangs gelbe Farbe geht alsbald in Rot über.

Dieser Farbenwechsel läßt sich gut beim Erwärmen der Nataloinlösungen beobachten.

Noch leichter gelingt die Nataloinrotbildung durch Oxydationsmittel, wie Brom, Jod, Jodsäure, Ammoniumpersulfat, Wasserstoffsuperoxyd, Salpetersäure, die sofort eine rote Farbe der Aloinlösung bewirken. Selbst die Schouteten'sche Reaktion gibt bei Nataloin anstatt der für Aloine charakteristischen grünen Fluoreszenz eine Rotfärbung.

Löst man Nataloin in konzentrierter Ammoniaklösung und neutralisiert rasch mit starker Salzsäure, so scheidet sich ein harzartiger, granatroter Körper aus, welcher mit dem von Schaer[1]) aus Barbaloin und dem von uns aus der Curaçaoaloe dargestellten Aloinrot verwandt zu sein scheint.

Das oben erwähnte Nataloinrot, war, wie das ungereinigte Curaloinrot, von dunkelrotbrauner Farbe und löste sich ebenfalls in Ammoniak, verdünnten Alkalien und Pyridin.

Die Reinigung versuchten wir auf dieselbe Weise, wie anfangs beschrieben; beim Zusatz von Aether zu der Pyridinlösung fiel jedoch kein Harz in Flocken aus, sondern die Flüssigkeit trübte sich fast milchig. Nach einem Tage hatte sich am Boden des Gefäßes ein klarer, rotbrauner Lack abgesetzt, während der überstehende Pyridinäther kirschrot gefärbt und völlig klar war; bei weiterem Zusatz von Aether trübte sich die Flüssigkeit jedoch wieder und schied nach einigen Stunden abermals einen rotbraunen Lack ab. Der Pyridinäther wurde nun solange mit Aether versetzt, bis eine Trübung nicht mehr erfolgte, alsdann der Aether auf dem Wasserbade abgezogen, sodaß eine dunkelrote Lösung des Nataloinrots in Pyridin resultierte, welch letzteres alsdann im Oelbade abdestilliert wurde. Der Rückstand bildete, nachdem er in Ammoniak gelöst und mit HCl gefällt worden war, getrocknet und gepulvert, einen prachtvoll, granatroten Körper.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind hier fast dieselben, wie beim Curaloinrot, letzteres löst sich jedoch leichter in Wasser. Reduzierende Substanzen bewirken in den rotgefärbten Lösungen des Nataloinrots ebenfalls eine Entfärbung.

Ob die beiden Aloinrote miteinander verwandt oder gar identisch sind, läßt sich bei dem heutigen Stande der Untersuchungen nicht mit Sicherheit feststellen. Vergleicht man die Löslichkeitsverhältnisse und die Eigenschaften miteinander (siehe die umstehende Tabelle), so beobachtet man, bis auf einige Abweichungen, ziemliche Uebereinstimmung, — doch ist zu berücksichtigen, daß die Arbeiten wohl

[1]) Arch. d. Pharm. 1900, S. 280.

nicht mit ganz reinen Körpern ausgeführt sind, woraus sich z. B. die verschiedene Löslichkeit der beiden bis jetzt dargestellten Nataloinrote in Pyridin erklären ließe. Ein wesentlicher Unterschied besteht aber in dem Verhalten gegen Salpetersäure, bei dem Behandeln mit diesem Reagens liefert Curaloinrot Chrysaminsäure, Nataloinrot nicht.

Löslichkeitstabelle der Aloinrote:

Es löst sich in:	I Wasser	II Weingeist	III Wässerige Chloralhydrat-Lösung	IV Ammoniak und Alkalien	V Pyridin	VI Aether	VII Chloroform	VIII Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Petroläther
Barbaloinrot .	schwer	leicht	leichter	leicht	leicht	fast unlöslich	fast unlöslich	unlöslich
Curaloinrot . .	leicht	unlöslich	leicht	„	„	wenig löslich	wenig löslich	„
Nataloinrot (Klaveness).	beim Erwärmen	unlöslich	leichter	„	„	„	„	„
Nataloinrot (Aschan) . .	„	unlöslich	?	„	unlöslich	unlöslich	unlöslich	„

	Chloralhydrat färbt die wässerige Lösung	Durch reduc. Körper wird die wässerige Lösung	Mit konzentrierter Salpetersäure
Barbaloinrot	intensiv rot	entfärbt	fehlt Angabe in der Literatur
Curaloinrot	nicht stärker	„	Chrysaminsäure
Nataloinrot (Klaveness)	intensiver	„	Pikrin- u. Oxalsäure, keine Chrysaminsäure

Der aus dem rotgefärbten Pyridinäther abgeschiedene Lack (s. oben) war von braunroter Farbe. Er löste sich leicht in Pyridin und ließ sich durch Aether wieder abscheiden. Nach mehrmaliger Fällung fiel der bis dahin sich stets lackartig zu Boden setzende Körper in fleischfarbenen, sehr voluminösen Flocken aus, die sich bei der Berührung mit der Luft alsbald dunkler färbten und wieder zu einem rotbraunen Lack zusammenflossen. Unter Aether aufbewahrt blieb der Körper aber flockig und behielt auch seine Fleischfarbe. Wir hatten es also mit einem äußerst labilen Körper zu tun, der bereits durch den

Luftsauerstoff eine große Veränderung erfuhr; vielleicht stellte er ein Zwischenprodukt dar. Er löste sich leicht in konzentriertem und verdünntem Weingeist, sowie in Ammoniak und Alkalien, aus welcher Lösung er durch Salzsäure wieder ausgeschieden wurde. Diese Eigenschaft des Körpers benutzten wir zu seiner Reinigung. Nach zweimaligem Fällen war der Körper aschefrei und bildete, getrocknet und gepulvert, ein dunkelbraunes Pulver, das sich bei der Berührung mit der Luft nicht mehr veränderte.

Die Elementaranalyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

0,1068 g Substanz lieferten 0,2206 g CO_2 und 0,0498 g H_2O.

Gefunden:
C 56,33%
H 5,23 „.

Den Körper könnte man demnach $C_{16}H_{16}O_8$ formulieren. Diese Formel verlangt: 56,37% C, 5,04% H.

Vergleicht man diese Formel mit der Formel des Nataloins $C_{16}H_{18}O_7$, so ersieht man, daß dieser Körper ein Oxydationsprodukt des Aloins sein kann. Er enthält ein Atom O mehr.

Die Spektren der Aloinrote.

Die folgende Tabelle ist mit dem von Tschirch[1]) beschriebenen Apparate aufgenommen, welcher erlaubt, Schichten von 1—300 mm in ein und demselben Rohre nacheinander zu beobachten.

Nataloinrot in Pyridinäther gelöst, zeigt in dünner Schicht 2 Bänder, von denen das eine zwischen $\lambda = 0{,}550$ μ und $\lambda = 0{,}575$ μ, das zweite zwischen $\lambda = 0{,}508$ und 0,532 μ liegt. Das zweite Band ist sehr matt. Bei Erhöhung der Schichtendicke wird besonders Band I dunkler. Bei weiterer Erhöhung der Schichtendicke fließen die beiden Bänder zu einem zusammen, welches alsdann zwischen $\lambda = 0{,}505$ und 0,575 μ liegt.

Nataloinrot in Alkohol zeigt ein breites Band, welches zwischen $\lambda = 0{,}510$ und 0,570 μ liegt.

Nataloin mit Kupfersulfat, Cyankali und Essigsäure erwärmt, gibt eine rote Lösung, welche 2 matte Bänder zeigt. Das eine Band liegt zwischen $\lambda = 0{,}550$ und 0,590 μ, das andere zwischen $\lambda = 0{,}510$ und 0,535 μ. Beide sind matt und undeutlich begrenzt und zeigen auch keine bessere Begrenzung, wenn man die Schichtendicke erhöht; sie fließen schließlich unter sich und mit der Endabsorption zusammen.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 1884, S. 136.

Nataloin in konzentrierter Salpetersäure gelöst und mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherlösung zeigt folgendes Bild: Bei dünner Schicht liegt ein breites Band zwischen $\lambda = 0{,}510$ und 0,590 μ, welches sich bei Erhöhung der Schichtendicke gegen Blau hin verbreitert.

Curaloinrot in wässeriger Lösung zeigt starke Absorption des Blau und ein schmales, mattes Band zwischen $\lambda = 0{,}570$ und 0,590 μ, welches schließlich mit der Endabsorption verschmilzt.

Isobarbaloin, mit $CuSO_4$ und NaCl-Lösung versetzt (Klunge'sche Reaktion), zeigt 2 Bänder, von denen Band I zwischen $\lambda = 0{,}560$ und 0,590 μ liegt. Band II liegt zwischen $\lambda = 0{,}520$ und 0,540 μ. Band I ist dunkler wie Band II, welches ziemlich matt ist.

[Chrysaminsäure aus Barbaloin in Wasser zeigt ein breites Band zwischen $\lambda = 0{,}470$ und 0,540 μ. Die wässerige Lösung, mit Ammoniak versetzt, zeigt ein breites Band zwischen $\lambda = 0{,}490$ und 0,580 μ.]

Aus obigem geht hervor, daß die bei der Klunge'schen Halogenidreaktion beobachtete Rotfärbung durch Aloinrot hervorgerufen wird.

III. Anthraglukoside.

In einem Aufsatze „Versuch einer Theorie der organischen Abführmittel, welche Oxymethylanthrachinone enthalten“ [1]) hat Tschirch den Satz ausgesprochen und begründet, daß in der Gruppe der Abführmittel, welche die Senna, die Frangula, Rheum und Aloe umfaßt, sowohl die reinen Oxymethylanthrachinone, wie besonders deren Glukoside, die Tschirch unter dem Namen Anthraglukoside zusammenfaßt, die abführende Wirkung der betreffenden Drogen bedingen.

Daß neben den freien Oxymethylanthrachinonen auch Anthraglukoside in der Senna, dem Rhabarber, der Frangula und Sagrada vorkommen, ist 1898 von Tschirch [2]) durch einen einwandfreien Versuch erwiesen worden. Erschöpft man nämlich die Auszüge der genannten Droge mit Aether, befreit sie also vollständig von den freien Oxymethylanthrachinonen, so geben die Extrakte nach dem Kochen mit verdünnter H_2SO_4 nochmals beträchtliche Mengen Oxymethylanthrachinone an Aether ab, und im Auszuge läßt sich der Zucker nachweisen.

Nach alledem mußte es nun höchst wahrscheinlich erscheinen, daß auch in der Aloe ein Anthraglukosid vorhanden ist.

---

[1]) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1898, No. 23.

[2]) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1898, No. 40.

Dieses zu isolieren, verfuhren wir in folgender Weise: 100 g der Curaçaoaloe hatten wir zur Darstellung des Aloins nach dem alten Léger-schen Verfahren mit dem Gemisch von Methylalkohol und Chloroform extrahiert. Das Harz bleibt bei diesem Verfahren ungelöst zurück, und in dem dunkelbraun gefärbten Auszug befindet sich Aloin und Oxymethylanthrachinone, welche teilweise durch Krystallisation, teilweise durch Erschöpfen des Auszuges mittels hierfür erprobter Flüssigkeiten wie Aether, Chloroform etc. erhalten werden können.

Nachdem wir daher aus dem erwähnten Auszuge der Curaçaoaloe eine Krystallisation nicht mehr erzielen konnten, erschöpften wir ihn durch Ausschütteln nacheinander mit Aether, Benzol, Toluol und Chloroform solange, bis keine der erwähnten Flüssigkeiten etwas mehr aus dem Auszuge aufnahmen, sich beim Schütteln mit starker Ammoniakflüssigkeit also weder eine Braun- noch eine Rotfärbung zeigte.

In dem Auszug blieb ein dunkelbrauner Körper zurück, der zur Trockne verdampft, einen braunen, harzartigen Körper darstellte, der sich beim Erwärmen leicht in Wasser, ferner in Alkohol, Ammoniak und Alkalien löste; völlig unlöslich war er in Aether, Benzol, Chloroform, Toluol.

Als wir alsdann diesen Körper 5 Stunden lang mit verdünnter H_2SO_4 (1:100) in einem Kolben gekocht hatten, gelang es, aus dem erkalteten, klaren Hydrolysat neue Mengen Emodin mit Aether auszuschütteln, wodurch schon der Beweis erbracht ist, daß in der Curaçaoaloe neben dem Aloin Körper vorkommen, die durch Spaltung mit Säuren Emodin liefern.

Um nun zu zeigen, daß ein Anthraglukosid vorliegt, mußte auch in dem Hydrolysat Zucker als Spaltungsprodukt nachzuweisen sein. Nachdem das Emodin zum größten Teil mit Aether ausgeschüttelt war, verjagten wir diesen durch Erhitzen auf dem Wasserbade und neutralisierten die saure Flüssigkeit mit Baryumkarbonat. Hierauf setzten wir solange Bleiessig zu der dunkelbraunen Flüssigkeit, als noch ein gefärbter Niederschlag entstand, filtrierten diesen ab und entfernten das überflüssige Blei mittels verdünnter Schwefelsäure und diese wiederum durch Baryumkarbonat. Das neutrale, noch gelbgefärbte Filtrat kochten wir hierauf zur völligen Entfärbung mit Tierkohle, engten das nun farblose Filtrat auf dem Wasserbade auf etwa 100 ccm ein und führten hierin die Osazonreaktion mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat aus. Alsbald zeigten sich nicht unbeträchtliche Mengen gelber Krystalle, die zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden.

Bei 100° getrocknet, schmolzen die Krystalle bei 183° (berücksichtigt wurden die von Beythien und Tollens[1]) für die Schmelzpunktbestimmung der Osazone angegebenen Regeln).

Die Anwesenheit von Zucker neben Oxymethylanthrachinonen als Spaltungsprodukte ist auf diese Weise mit Sicherheit nachgewiesen und kann somit die Aloe in die Reihe derjenigen Abführmittel gestellt werden, welche auch Anthraglukoside enthalten.

Welche Zuckerart hier in Frage kommt, konnte durch den Schmelzpunkt nicht mit Sicherheit ermittelt werden. Im folgenden sind die Schmelzpunkte der bis jetzt bekannten, wichtigen Osazone zusammengestellt. Es liegt entweder ein anderer Zucker oder ein Gemisch mehrerer vor.

Die Schmelzpunkte der wichtigsten Osazone[2]) sind: Phenylglukosazon 204–205° C., Phenylgalaktosazon 193—194° C., Phenylsorbinazon 162—164° C., Phenylactosazon 200° C., Phenylmaltosazon 206° C. (unkorr.).

Als obige Untersuchung bereits beendigt war, erschien Léger's[3]) neueste Veröffentlichung, in der er berichtet, daß es ihm gelungen sei, das Aloin durch Spaltung in eine Pentose und Methylisooxychrysazin zu zerlegen. Ob und in welcher Weise die oben beschriebene glykosidische Spaltung und die des Aloins im Zusammenhang stehen, muß daher Gegenstand erneuter Untersuchungen werden.

IV. Die Harze der verschiedenen Aloesorten.

Nachdem Pedersen[4]) nachgewiesen hatte, daß das Harz der Barbadosaloe als ein Zimmtsäureester, und Klaveness[5]), daß das Harz der Cap- und Natalaloe als ein Parakumarsäureester aufzufassen ist, lag es nahe, auch die Harze der übrigen bekannteren Aloesorten auf ihre Zusammensetzung hin zu untersuchen.

Pedersen verseifte das Reinharz der Barbadosaloe zum Teil mit Kaliumkarbonat, zum Teil mit verdünnter Schwefelsäure und ferner im Autoklaven mit 6%iger Natriumkarbonatlösung. Er fand, daß die

---

[1]) Beythien u. Tollens, Liebig's Ann. 255, 217, 1889.

[2]) Vaubel, Bestimm. organ. Verbind. II, 304–305.

[3]) Léger, Sur le dédoublement des aloïnes. Bulletin des Sciences Pharmacologiques, pag. 65. Léger, Sur le sucre des aloïnes, Journ. de Pharm. et de Chimie, No. 4, 16. Avril 1904.

[4]) Inaug.-Dissert. Bern, 1898, und Tschirch u. Pedersen, Arch. d. Pharm. 1898, S. 200.

[5]) Inaug.-Dissert. Bern, 1901, und Tschirch u. Klaveness, Arch. d. Pharm. 1901, S. 231 u. 241.

Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure die geeigneteste sei, und auch die Ausbeute an relativ viel reinerer Säure diese Methode besonders empfiehlt.

Das Harz der Zansibaraloe.

Die von der Aloindarstellung erhaltene alkoholische Harzlösung wurde filtriert und zur Hälfte abdestilliert. Die so erhaltene konzentrierte Lösung wurde unter Umrühren in viel kaltes, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen. Das Harz schied sich in großen Flocken aus und nach einigen Stunden klärte sich die anfangs trübe Flüssigkeit vollständig. Am Boden des Fällungszylinders hatte sich das Harz als eine braune, weiche Masse angesammelt, und es ließ sich, solange es noch feucht war, in bronzefarbenen, prachtvoll glänzenden Fäden ausziehen. Nach abermaligem Lösen in konzentriertem Alkohol und Fällen mit angesäuertem Wasser fiel das Harz pulverig aus, — die klare, gelb gefärbte Fällungsflüssigkeit besaß aber einen bitteren Geschmack und zeigte nach Zusatz von Borax eine grüne Fluoreszenz (Schouteten'sche Aloinreaktion). Nach sechsmaliger Fällung gelang es das Harz rein zu erhalten, — es ließ sich aber konstatieren, daß das Harz eine geringe Löslichkeit in salzsäurehaltigem Wasser besaß, während es sich sonst genau so verhielt, wie das Harz der Barbadosaloe.

Das Harz war hellbraun und löste sich leicht mit brauner Farbe in Alkohol, Ammoniaklösung, verdünnter Kali- und Natronlauge, sowie in einer Lösung von Kaliumkarbonat. In Aether, Benzol, Essigäther, Chloroform und Aceton ist das Harz unlöslich.

Auf oben beschriebene Weise wurden 10% Reinharz erhalten.

Hydrolyse des Reinharzes.

In einer Porzellanschale wurde das Reinharz mit 100,0 verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) zum Sieden erhitzt, unter Ergänzung des verdampften Wassers. Nach zwölfstündigem Kochen wurde die Schwefelsäure kochend heiß von dem pulverigen Rückstand abgegossen, durch Glaswolle filtriert und nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt, der abdestilliert, einen dunkelbraunen Rückstand hinterließ. Diesen nahmen wir in Wasser auf, kochten einige Zeit mit Tierkohle und erhielten auf diese Weise eine farblose Flüssigkeit, in welcher sich bereits nach dem Erkalten eine Krystallisation zeigte. Die Lösung derselben, mit Kal. permang. erhitzt, zeigte nicht die charakteristische Zimmtsäurereaktion. Mit Eisenchlorid versetzt, färbte sich die wässerige Lösung rotbraun. Der Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Krystalle lag bei 206°. Die Krystalle waren Paracumarsäure.

Den Harzrückstand kochten wir dann weiter mit verdünnter Schwefelsäure, erhielten beim nachfolgenden Ausschütteln mit Aether keinerlei Krystallisation, sodaß demnach die Verseifung nach zwölfstündigem Kochen eine vollständige gewesen war, im Gegensatz zu der Barbadosaloe, deren Harz vier Wochen zur Verseifung benötigt. Das Harz der Zansibaraloe ist also leichter verseifbar, als das der Barbadosaloe.

Das Resinotannol der Zansibaraloe.

Der Rückstand der Hydrolyse wurde mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen in 96%igem Alkohol unter Erwärmen aufgelöst. Die tiefbraune filtrierte Lösung wurde in viel angesäuertes Wasser unter Umrühren eingegossen, wobei ein voluminöser, hellbrauner Niederschlag ausfiel. Diesen sammelten wir auf einem Filter und trockneten ihn bei 60° im Trockenschrank. Der Körper war aber noch nicht aschefrei, sodaß wir ihn noch mehrere Male fällen mußten. Er bildete alsdann ein braunes, geschmackloses Pulver mit schwach aromatischem Geruch. Er löste sich leicht in Kalilauge, wässeriger Ammoniaklösung, Aethylalkohol, Amylalkohol, Schwefelsäure und Phenol. In der Kälte war er in Aether, Chloroform, Benzol und Essigäther so gut wie unlöslich.

Die alkoholische Lösung des Harzalkohols gab mit Eisenchlorid einen schwarzbraunen und mit Kaliumpyrochromat einen gelbbraunen Niederschlag. Der Harzalkohol zeigte also Gerbstoffreaktionen und gehört demnach, wie der der Barbados-, Cap- und Natalaloe in die Reihe derjenigen Harzalkohole, welche unter dem Namen „Resinotannole" zusammengefaßt werden.

In der so beschriebenen Weise führte ich auch bei den anderen Aloesorten die Darstellung des Reinharzes, die Hydrolyse desselben, sowie die Reinigung des resultierenden Harzalkohols aus und erhielt bei diesen Untersuchungen folgende Resultate:

Das Harz der Curaçaoaloe.

Wie schon bei der Darstellung des Aloins, so konnten wir auch bei der Untersuchung des Reinharzes der Curaçaoaloe eine große Aehnlichkeit mit dem der Barbadosaloe konstatieren. Das Harz ist hellbraun, in Wasser unlöslich, es löst sich dagegen leicht in verdünnten Alkalien mit brauner Farbe.

Bei der Hydrolyse des Reinharzes mit verdünnter Schwefelsäure erhielten wir eine beträchtliche Menge von Krystallen, die im Exsiccator getrocknet, bei 133° schmolzen und mit verdünnter Kalium-

permanganatlösung erwärmt, Benzaldehyd entwickelten, die Säure war demnach als Zimmtsäure identifiziert.

Das Resinotannol der Curaçaoaloe bildet aschefrei ein graubraunes Pulver von sehr schwachem Geruch und verhält sich Lösungsmitteln gegenüber, wie das Resinotannol der Zansibaraloe und Barbadosaloe. Die alkoholische Lösung des Harzalkohols gibt mit Eisenchlorid und Kaliumpyrochromat die den Resinotannolen eigenen Reaktionen.

Das Harz der nach dem neuen Verfahren bereiteten Barbadosaloe gleicht dem der alten Barbadosaloe völlig, es ist also ein Zimmtsäureester des Aloresinotannols. Es war ja auch nicht zu erwarten, daß die neue Bereitungsweise irgend welchen Einfluß auf das wenig empfindliche Harz haben würde.

Das Harz der Jaferabadaloe

gleicht in seinen äußeren Eigenschaften fast völlig dem der anderen untersuchten Aloesorten. Es ist ein braunes, geschmack- und geruchloses Pulver.

Dagegen war es nicht möglich, das Harz so zu hydrolysieren. Die Verseifungsflüssigkeit gab an Aether einen rotbraunen, nach Fettsäuren riechenden Körper ab, welcher in heißem Wasser gelöst, mit Blutkohle entfärbt und filtriert wurde. Eine Krystallisation erzielten wir aber in dieser Lösung nicht, auch war es nicht möglich die in Frage kommenden Säuren durch Reaktionen zu identifizieren. Auch Calciumsulfat, welches von Aschan[1]) bei der Hydrolyse des Reinharzes der Feroxaloe nachgewiesen wurde, konnte in der Verseifungsflüssigkeit nicht nachgewiesen werden.

Der Harzalkohol der Jaferabadaloe unterscheidet sich von den bisher isolierten Aloresinotannolen durch seine teilweise Löslichkeit in Wasser, sodaß bei der Darstellung des Tannols die Ausbeute sehr gering war; setzt man jedoch zu der Fällungsflüssigkeit mehr Salzsäure, so erhält man nach einigen Stunden die Ausscheidung des löslichen Anteils, welcher andere Eigenschaften, wie das Aloresinotannol der Jaferabadaloe, besitzt.

Letzteres ist ebenfalls den Tannolen der anderen Aloesorten sehr ähnlich; es ist braun gefärbt, völlig geruch- und geschmacklos und gibt die für die Resinotannole charakteristischen Reaktionen mit Eisenchlorid und Kaliumpyrochromat.

Der in Wasser lösliche Teil des Resinotannols der Jaferabadaloe bildete bereits nach einmaliger Fällung einen aschefreien Körper, von

[1]) Arch. d. Pharm. 1903, S. 351.

hellgelber Farbe. Er löste sich in kaltem Wasser teilweise, völlig beim Erwärmen, und schied sich erst bei reichlichem Zusatz von HCl wieder aus. Während das Tannol unlöslich war in Aether, wurde dieser Körper teilweise von Aether gelöst. Im übrigen zeigte er dieselbe Löslichkeit, aber nicht die Gerbstoffreaktionen der Aloresinotannole.

Analysen der Aloresinotannole.

Die bei 100° getrockneten Aloresinotannole ergaben bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

Barbaloresinotannol (aus Barbaloe, nach neuem Verfahren dargestellt):

I. 0,1214 g Substanz lieferten 0,3044 g CO_2 und 0,0756 g H_2O.
II. 0,1058 „ „ „ 0,2647 „ „ „ 0,0654 „ „

Gefunden:

	I.	II.	im Mittel
C	68,38	68,23	68,30%
H	6,98	6,93	6,95 „.

Curaloresinotannol:

I. 0,1602 g Substanz lieferten 0,3990 g CO_2 und 0,0955 g H_2O.
II. 0,1202 „ „ „ 0,2988 „ „ „ 0,0724 „ „

Gefunden:

	I.	II.	im Mittel
C	68,13	68,29	68,22%
H	6,68	6,75	6,71 „.

Die Zahlen beider Analysen stimmen gut auf die Formel $C_{22}H_{26}O_6$, welche verlangt: 68,39% C und 6,73% H.

Zanaloresinotannol:

I. 0,1604 g Substanz lieferten 0,3766 g CO_2 und 0,0828 g H_2O.
II. 0,1428 „ „ „ 0,3330 „ „ „ 0,0734 „ „

Gefunden:

	I.	II.	im Mittel
C	64,03	63,60	63,81%
H	5,78	5,76	5,77 „.

Dem Zanaloresinotannol käme demnach die Formel $C_{22}H_{22}O_8$ zu, welche verlangt: 64,07% C und 5,30% H.

Jafaloresinotannol:

I. 0,1062 g Substanz lieferten 0,2630 g CO_2 und 0,0502 g H_2O.
II. 0,2202 „ „ „ 0,5440 „ „ „ 0,1020 „ „

Gefunden:

	I.	II.	im Mittel
C	67,62	67,38	67,50%
H	5,29	5,19	5,24 „.

Berechnet für die Formel $C_{20}H_{18}O_6$: 67,79% C und 5,08% H.

Nach obigen Reaktionen und Analysen, sowie auf Grund der Ergebnisse früherer Untersuchungen (vergl. die Tabelle), kann man

wohl auf Verwandtschaft, nicht aber auf Identität der Aloresinotannole schließen.

	Elementaranalyse C	Elementaranalyse H	Formel
Barbaloresinotannol (Pedersen)	68,35%	6,94%	$C_{22}H_{26}O_6$
" (Hoffbauer)	68,30 „	6,95 „	$C_{22}H_{26}O_6$
Curaloresinotannol (Hoffbauer)	68,22 „	6,71 „	$C_{22}H_{26}O_6$
(Uganda-) Capaloresinotannol (Klaveness).	63,93 „	5,49 „	$C_{22}H_{22}O_8$
Nataloresinotannol (Klaveness)	64,37 „	5,72 „	$C_{22}H_{22}O_8$
Zanaloresinotannol (Hoffbauer)	63,81 „	5,77 „	$C_{22}H_{22}O_8$
Feroaloresinotannol (Aschan)	68,06 „	4,94 „	$C_{20}H_{18}O_6$
Jafaloresinotannol (Hoffbauer)	67,52 „	5,24 „	$C_{20}H_{18}O_6$

Isomer sind: Das Barbaloresinotannol und das Curaloresinotannol, das Cap-, Nat- und Zanaloresinotannol und das Fero- und Jafaloresinotannol.

Oxydation der Tannole mit Salpetersäure.

Da Aschan[1]) bei der Oxydation des Feroresinotannols Chrysaminsäure erhalten hatte und bei gleicher Behandlung des Galbaresinotannols[2]) Kampfersäure gefunden wurde, unternahmen wir auch die Oxydation der von uns isolierten Aloresinotannole, um an der Hand der Oxydationsprodukte einen Rückschluß auf die Identität oder Verwandtschaft der Tannole ziehen zu können.

Es wurden, um etwa gebildete Kampfersäure nicht zu übersehen, die von Wreden zur Darstellung der Kampfersäure vorgeschlagenen Mengenverhältnisse gewählt, also 1 g Aloresinotannol mit 17,5 g Salpetersäure von 1,27 spez. Gew. auf dem Wasserbade erhitzt. Alsbald trat Lösung ein, die abgedampft, einen intensiv gelb gefärbten Körper hinterließ, welcher bei sämtlichen oben erwähnten Tannolen aus Pikrinsäure und Oxalsäure bestand. Der in Wasser lösliche Teil des Tannols der Jaferabadaloe zeigte jedoch nach der Oxydation neben Pikrinsäure und Oxalsäure eine schwache Chrysaminsäurereaktion, so daß eine Verwandtschaft dieses Körpers mit dem Feroaloresinotannol, welches von gleicher hellgelber Farbe ist und bei der Oxydation mit Salpetersäure ebenfalls Chrysaminsäure liefert, unzweifelhaft besteht. Von beigemengtem Aloin kann die Reaktion nicht herrühren, da dieses vollständig entfernt war. Wir haben es hier offenbar mit ganz anderen Körpern zu tun und nicht mit den typischen Resinotannolen.

[1]) Arch. d. Pharm. 1903, S. 351.

[2]) Tschirch, Harze und Harzbehälter, S. 310—311.

Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Strassburg i. E.

Ueber die blausäureabspaltenden Glykoside in den Kirschlorbeerblättern und in der Rinde des Faulbaumes (Prunus Padus.)

Von Karl Jouck.

(Eingegangen den 9. VI. 1905.)

Robiquet und Boutron-Charlard hatten im Jahre 1830 das Amygdalin aus den bitteren Mandeln dargestellt, hielten dasselbe aber für ein Zersetzungsprodukt des ätherischen Oeles. Liebig und Woehler erkannten im Jahre 1835, daß der Körper durch Kochen mit Säure oder durch Behandeln mit Emulsin zersetzt werde in Glukose und das aus den bitteren Mandeln gewonnene ätherische Oel, das aus Benzaldehyd und Blausäure bestehe. Bei der Aehnlichkeit, welche dieses ätherische Oel mit dem aus den Blättern des Kirschlorbeerbaumes, sowie mit dem aus der Rinde und den Blättern des Faulbaumes gewonnenen Destillate hat, lag es nahe, die Anwesenheit desselben oder doch eines ähnlichen Körpers in diesen Drogen festzustellen, Versuche, die alle ergebnislos blieben. Auch der vorliegende Versuch war leider nicht viel glücklicher, wenigstens war es nicht möglich, zu einem endgültigen Ergebnisse zu gelangen. Die Hauptschwierigkeit liegt zunächst in dem amorphen Charakter der gewonnenen Körper, der eine Reindarstellung ungeheuer erschwert, dann in dem Umstande, daß bei etwas erhöhter, oder vielleicht schon bei gewöhnlicher Temperatur, eine Zersetzung der Körper eintritt.

Rinde von Prunus Padus L.

Winkler[1]) kochte die Rinde mit Weingeist aus, behandelte den Auszug mit Kalkhydrat, destillierte den Weingeist ab und zog den Rückstand zur Entfernung des Chlorophylls mit Aether aus. Die so gereinigte Masse nahm er wieder mit Alkohol auf, entfärbte mit Kohle und erhielt beim Eindampfen einen braungefärbten Rückstand.

Simon[2]) zog die gepulverte Rinde mit kaltem Weingeist aus, destillierte den Weingeist ab, nahm mit Wasser auf und schüttelte die

[1]) Repert. d. Pharm. 1839.

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1839.

wässerige Lösung so lange mit Bleiglätte, bis die Farbe der Flüssigkeit hellgelb war, dampfte dann ab und reinigte durch Aufnehmen mit Alkohol.

Michelson[1]) zog die Rinde zunächst mit Aether aus, um Farbstoffe und Chlorophyll zu entfernen, kochte dann mit Weingeist, fällte die Gerbstoffe mit essigsaurem Blei und dampfte nach Entfernung des überschüssigen Bleies ab.

Lehmann[2]) zog die Rinde mit heißem Alkohol aus, versetzte den Auszug mit frisch gefälltem Bleihydroxyd, bis die Lösung hellgelb erschien, destillierte den Weingeist teilweise ab und reinigte weiter durch Fällen mit Aether.

Power und Weimar[3]) machten bei der Rinde von Prunus serotina Ehrh., die ähnliche Verhältnisse aufweist, den Versuch, die Gerbstoffe durch Kochen mit Bleioxyd oder durch Versetzen der wässerigen Lösung mit Gelatinelösung zu entfernen, die Glukose durch Vergären zu beseitigen, beide Male ohne nennenswerten Erfolg.

Lehmann[4]) modifizierte später die vorhin beschriebene Darstellungsweise, indem er den aus dem Alkoholauszug erhaltenen Rückstand bei 100° trocknete, mit Chloroform Fett und Chlorophyll entfernte, und weiter durch Behandeln mit Alkohol und Aether reinigte.

Schon die große Anzahl verschiedener Darstellungsweisen zeigt, daß die Reingewinnung des Glykosids stets auf Schwierigkeiten stieß, und auch mir war es nicht möglich, nach einer der genannten Methoden einen gerbstofffreien und farblosen Körper zu erhalten. Die besten Ergebnisse hatte ich mit der von Lehmann angegebenen Methode erhalten, wenigstens war es möglich, die Gerbstoffe fast vollständig zu entfernen, während die Farbstoffe weder durch fraktioniertes Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether, noch durch Behandeln der wässerigen oder alkoholischen Lösung mit Kohle zu beseitigen waren. Nach zahlreichen Versuchen gelang es endlich, den größten Teil der Farbstoffe durch Versetzen der wässerigen Lösung mit frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd zu entfernen, die jetzt noch vorhandenen Farbstoffe können nur durch Dialyse entfernt werden. Die zur Anwendung gekommene Methode ist also folgende:

Die grob gepulverte Rinde wird, gut mit Alkohol durchfeuchtet, in einen Perkolator gebracht und mit Alkohol von 96% ausgezogen. Die Auszüge werden mit frisch gefälltem Bleihydroxyd versetzt und solange geschüttelt, bis die Lösung eine hellgrüne Farbe angenommen

[1]) Michelson, Ueber das Amygdalin, 1872.
[2]) Lehmann, Ueber das Amygdalin, 1876.
[3]) Pharm. Journ. and Transactions 1884.
[4]) Pharm. Ztschr. f. Rußland 1885.

hat. Hierzu sind oft drei bis fünf Wochen nötig. Dann wird der Weingeist bis auf ungefähr $^1/_8$ des ursprünglichen Volumens entfernt und unter fortwährendem Schütteln das gleiche Volumen Aether zugesetzt. Hierdurch wird der größte Teil der anorganischen Substanzen entfernt. Nachdem nun Aether und Weingeist abdestilliert sind, wird verschiedene Male mit heißem Wasser aufgenommen, nach dem Erkalten filtriert und eingedampft, um Harz, Fett und einen Teil der Rindenfarbstoffe zu entfernen, zuletzt die wässerige Lösung mit frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd versetzt, filtriert und eingedampft. Der dünnflüssige Rückstand wird nach dem Erkalten in einen Dialysator gebracht. Das Glykosid dialysiert verhältnismäßig schnell hindurch, die Lösung wird zur Extraktdicke eingedampft und im Vakuum bis zur vollständigen Trockene stehen gelassen. Zuletzt wird die braune Masse in absolutem Alkohol kalt gelöst und annähernd das fünffache Volumen Aether langsam und unter Umrühren zugesetzt. Die ätherische Lösung wird eingedampft, im Exsiccator getrocknet, wiederum mit Alkohol aufgenommen und mit Aether versetzt, bis man eine möglichst farblose Lösung erhalten hat. Wichtig ist es, möglichst wasserfreien Alkohol und Aether zu verwenden und das Abdestillieren und Eindicken bei niedriger Temperatur, am besten im Vakuum vorzunehmen. Durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether gelangt man allmählich zu einem fast farblosen, aschefreien Produkt.

Aus den durch Fällen mit Aether erhaltenen Niederschlägen kann durch erneutes Behandeln mit Weingeist und Aether eine weitere Menge des Glykosids gewonnen werden.

Beim Eindampfen der wässerigen oder weingeistigen Lösung zeigte sich immer eine eigentümliche Erscheinung, indem die vorher schwach gefärbte Lösung plötzlich eine dunkelere Farbe annahm, die dann sehr schnell an Intensität zunahm. Viel stärker wie bei der weingeistigen ist dies bei der wässerigen Lösung der Fall. Die Menge des entstandenen Farbstoffes ist sehr gering und läßt sich durch Aether aus weingeistiger Lösung ausfällen, unterscheidet sich also hierin von den nur durch Fixiermittel oder Dialyse zu entfernenden Rindenfarbstoffen. Jedenfalls empfiehlt es sich, Lösungen des Glykosids möglichst vor Erwärmung über 50° zu schützen. Die Menge des auf diese Art aus der Droge erhaltenen Glykosids beträgt annähernd 0,5%. Es bildet eine hellgelbe, amorphe, sehr hygroskopische Masse, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Petroläther und Essigäther. Alle Versuche, den Körper krystallinisch zu gewinnen, blieben ohne Erfolg. Beim Erwärmen auf 60—70° tritt Braunfärbung, auf 130° der Geruch nach Benzaldehyd auf. Die Elementaranalyse gab folgende Resultate:

1. 0,3023 g Substanz gaben 53,57% C und 6,90% H.
2. 0,4260 „ „ „ 53,55 „ „ „ 6,79 „ „
3. 0,3436 „ „ „ 53,81 „ „ „ 6,75 „ „

Der Stickstoffgehalt wurde nach Kjeldahl bestimmt.

0,4557 g ergaben 2,85% N.
0,4552 „ „ 2,83 „ „

Berechnet auf

$C_{45}H_{68}N_2O_{23}$:	$C_{45}H_{68}N_2O_{24}$:
C = 53,94%	C = 53,22%
H = 6,77 „	H = 6,85 „
N = 2,78 „	N = 2,82 „
O = 36,69 „	O = 37,09 „

Die Spaltung wird am besten mit Emulsin vorgenommen. Durch Mineralsäuren wird das Glykosid nicht vollständig gespalten, leichter durch organische Säuren wie Weinsäure und Zitronensäure. Die quantitative Spaltung ergab einen Gehalt von 6,05% HCN und 38,85% Glukose; Benzaldehyd konnte infolge der geringen Menge nicht bestimmt werden. Beim Behandeln mit Kali- oder Natronlauge oder einer Lösung eines Metalloxydes tritt bald der Geruch nach Ammoniak auf. Die Darstellung des Baryumsalzes einer der Amygdalinsäure analogen Säure gelingt sehr leicht, wogegen die freie Säure bei erhöhter Temperatur zersetzt wird.

Die Elementaranalyse des Baryumsalzes ergab:

1. 0,2028 g Substanz gaben 40,55% C und 5,62% H.
2. 0,2210 „ „ „ 40,51 „ „ „ 5,53 „ „

Der Baryumgehalt beträgt 16,51% Ba.

Berechnet auf

$C_{28}H_{46}O_{19}Ba$:	$C_{28}H_{46}O_{20}Ba$:
Ba = 16,65%	Ba = 16,33%
C = 40,83 „	C = 40,05 „
H = 5,63 „	H = 5,48 „
O = 36,94 „	O = 38,23 „

Versuche, Acetyl- oder Benzoylderivate herzustellen, waren erfolglos.

Blätter von Prunus Laurocerasus L.

Die Verhältnisse zur Gewinnung des Glykosids liegen hier dadurch noch ungünstiger, als infolge der stark sauren Reaktion der Auszüge die Gefahr nahe liegt, daß ein Teil des Glykosids zersetzt wird; dann müssen die Farbstoffe ausschließlich durch Dialyse entfernt werden, eine Fällung derselben mit Aluminiumhydroxyd ist nicht möglich.

Winkler (l. c.) zog mit heißem Alkohol aus und entfernte die Gerbstoffe durch Bleinitrat. Den Ueberschuß des Bleies entfernte er durch Natriumsulfat und entfärbte durch Kochen mit Kohle.

Simon (l. c.) versuchte durch Behandeln mit Kalkhydrat, Michelson (l. c.) und Lehmann (l. c.) mittels Bleihydroxyd einen reinen Körper zu erhalten.

Die Darstellung schließt sich eng an die bei *Prunus Padus* angegebene an:

Die gepulverten, gut mit Weingeist durchfeuchteten Blätter werden im Perkolator mit Weingeist erschöpft, die Auszüge sofort mit frisch gefälltem Bleihydroxyd versetzt und mehrere Wochen unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, bis keine Gerbsäurereaktion mehr auftritt. Die nun neutral oder höchstens schwach sauer reagierenden Auszüge werden vom Weingeist befreit und verschiedene Male mit heißem Wasser aufgenommen, nach dem Erkalten filtriert und eingedampft. Zuletzt wird die wässerige Lösung der Dialyse unterworfen und wie bei Prunus Padus durch Behandeln mit Weingeist und Aether gereinigt. Die bei Prunus Padus angegebene Dunkelfärbung tritt hier schon beim Stehen an der Luft auf, im Vakuum bleibt der Körper unverändert. Die Menge des so erhaltenen Glykosids beträgt annähernd 0,80% der Droge. Es bildet eine gelbliche, amorphe Masse, die an der Luft zerfließt und braune Farbe annimmt. In Wasser und Weingeist ist der Körper sehr leicht löslich, unlöslich in Aether, Petroläther und Essigäther.

Die Elementaranalyse gab folgende Resultate:

1. 0,4470 g Substanz gaben 54,32% C und 6,86% H.
2. 0,5030 „ „ „ 54,17 „ „ „ 6,89 „ „
3. 0,2966 „ „ „ 54,43 „ „ „ 6,66 „ „

Die Stickstoffbestimmung ergab:

0,7710 g Substanz 1,52% N.
0,7123 „ „ 1,57 „ „

	Berechnet auf	
	$C_{42}H_{60}NO_{21}$:	$C_{42}H_{62}NO_{21}$:
C	= 55,14%	= 55,02%
H	= 6,56 „	= 6,76 „
N	= 1,53 „	= 1,52 „
O	= 36,77 „	= 36,68 „

Die quantitative Spaltung mit aus Mandeln hergestelltem Emulsin ergab 2,75% HCN und 27,2% Glukose; Benzaldehyd konnte infolge der geringen Menge nicht bestimmt werden.

Setzt man der Lösung des Glykosids Kali- oder Natronlauge zu, so entwickelt sich Ammoniak. Der durch Eindampfen gewonnene Rückstand ist amorph. Die Säure erhält man am besten, indem man das Glykosid mit einer bestimmten Menge vorher titrierten Barytwassers versetzt, auf dem Dampfbade erhitzt, bis sich kein Ammoniak

mehr entwickelt, und dann die äquivalente Menge Schwefelsäure zufügt. Die Säure bildet eine hellgelbe, hygroskopische Masse, bei erhöhter Temperatur tritt Braunfärbung und Zersetzung ein. Das Baryumsalz konnte leicht in krystallinischer Form erhalten werden.

Die Analyse desselben ergab:

1. 0,1592 g Substanz gaben 42,04% C und 5,51% H.
2. 0,1761 „ „ „ 42,10 „ „ „ 5,39 „ „

Der Barytgehalt betrug 14,19% Ba.

	Berechnet auf	
	$C_{35}H_{52}BaO_{23}$:	$C_{35}H_{53}BaO_{24}$:
Ba	= 14,03%	= 13,79%
C	= 42,43 „	= 42,25 „
H	= 5,32 „	= 5,33 „
O	= 37,66 „	= 38,63 „

Beim Behandeln des Glykosids mit Essigsäureanhydrid, Acetyl- oder Benzoylchlorid trat vollständige Zersetzung ein.

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut und Laboratorium für angewandte Chemie der K. Universität München.

Ueber Bestandteile der Früchte von Copaifera Mopane.

Von C. Mai und C. Rath.

(Eingegangen den 22. VI. 1905.

Die zur Familie der Caesalpiniaceen gehörige *Copaifera Mopane* (Kirk) ist ein in Südafrika verbreiteter Baum, über den sich in der botanischen und pharmakognostischen Literatur nur spärliche Angaben finden; allgemeiner bekannt ist von ihm nur, daß er ein sehr geschätztes Holz liefert, und daß von einer in Mozambique vorkommenden nahverwandten Art der wertvolle Jehantere-Kopal stammen soll.

In The Transactions of the Linnean Society, London Vol. XXV, 2, fanden wir über *Copaivera (Colophospermum) Mopane Kirk sp. n.* folgende Mitteilung:

Blätter einpaarig, sichelförmig, halbeiförmig, stumpf oder schwach zugespitzt, mit 7—9 netzförmigen Nerven. (Blüten gestielt?) Hülse flach, dünnlederig, schwach netzförmig gerippt. Same ohne Arillus, erfüllt von blasigen Harzbehältern. Kotyledonen runzelig gefaltet. Stattlicher Baum, im Habitus den Bauhinien gleich. Holz ausgezeichnet mit einem blutroten Harze

(Kirk et Welwitsch), ganz kahl. Blätter zweizählig, ähnlich denen von Hardwickia. Blättchen sehr schräg, beinahe halbherzförmig, 1½—2 Zoll lang, ¾—1 Zoll breit, auf einem ⅛—¾ zölligen, in einer blattähnlichen Spitze endigenden Blattstiele sitzend. Blüten nicht vorhanden. Hülsen in Trauben in den Blattachseln. Traubenachse oft kürzer wie die Blätter. Blütenstiele 1—3 Linien lang. Hülse kaum gestielt, halbeiförmig, sichelförmig, 1½—2 Zoll lang, ungefähr 1 Zoll breit. Stiel seitlich, die obere Naht eng und schmal, die untere sehr eng, einflügelig. Samen groß, nierenförmig, äußere Samenschale zart, Nabel seitlich. Kotyledonen deutlich runzelig, erfüllt von halbeingesenkten blasigen Harzbehältern. — Im tropischen Afrika, Shiramba- und Luputa-Berge am Zambesi (Kirk). Große Wälder bildend an den schroffen Hügeln rings am Grunde der Serra da Xella, nahe bei Bumbo in Angola (Welwitsch). Gesammelt von beiden Reisenden 1860, aber zuerst von Kirk erhalten.

Hager[1]) gibt an, daß der Inhambane-Kopal angeblich von *Copaiba conjugata* (?) und *Copaiba Mopane* stamme.

Dragendorff[2]) teilt mit, daß *Copaifera Mopane* (Kirk), Südwestafrika, die in den Formen der Langsdorfii gleichen soll, nach Ficallo ein falsches Drachenblut, nach anderen Inhambane-Kopal liefert.

Da wir zufällig in den Besitz eines Quantums der Früchte von *Copaifera Mopane* gelangt waren, schien es uns von Interesse, diese einer chemischen Untersuchung zu unterziehen, soweit die uns zur Verfügung stehende beschränkte Materialmenge eine solche zuließ.

Die Früchte waren etwa 5 cm lang, 2,5—3 cm breit und 2—3 mm dick; ihr Gewicht betrug etwa 0,8—1 g. Der Rand ringsum scharf; der dem Fruchtstiel zugekehrte Längsrand war etwas eingedrückt, die eine Schmalseite etwas zugespitzt, sodaß die Gestalt als einseitig zugespitzt, flach nierenförmig bezeichnet werden kann. Die Farbe war hellbräunlichgrau. Die lederartige, mit einer fein verästelten Nervatur versehene Hülse enthält je einen flach bohnenförmigen Samen, dessen gelblichgraue Oberfläche mit tiefen Falten und Runzeln durchsetzt und mit braunen tüpfelartigen Harzbehältern übersäet ist. Die Samen sind etwa 3 cm lang, 2 cm breit, 2 mm dick und 0,4—0,5 g schwer. Hülsen wie Samen besaßen keinen hervortretenden Geruch.

Zur Untersuchung wurden die von den Hülsen befreiten, zerkleinerten Samen zunächst mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt; als solches bewährte sich am besten Chloroform, das den Samen bei längerem Auskochen am Rückflußkühler rund 20 % eines dickflüssigen Balsams entzog. Von dem filtrierten Chloroformauszug wurde das Lösungsmittel aus dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand durch längeres Verweilen im Vakuum bei 30—40° von den letzten

[1]) Handbuch der pharm. Praxis 1900, I, 958.

[2]) Die Heilpflanzen usw. 1898, 297.

Chloroformresten möglichst befreit. Es hinterblieb dann ein dickflüssiger, dunkel grünlichbrauner Balsam, der einen wenig charakteristischen, von dem des Kopaivabalsams völlig abweichenden Geruch besaß.

Seine Säurezahl wurde als Mittel verschiedener Versuche zu 57,4, die Verseifungszahl zu 212 bestimmt.

Bei längerem Stehen an kühlem Ort schieden sich aus dem Balsam farblose Kryställchen aus, die von Wasser nicht, von allen organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, Petroläther usw. dagegen mit außerordentlich großer Leichtigkeit aufgenommen wurden. Die Reinigung des Körpers bereitete dadurch ziemliche Schwierigkeiten, da er sich z. B. aus Lösungen in den genannten Flüssigkeiten erst beim Eindunsten bis nahezu zur Trockene wieder ausschied, während alkoholische Lösungen beim Verdünnen mit Wasser milchige Beschaffenheit annahmen und keine Krystalle mehr abschieden. Es wurde dann schließlich so verfahren, daß die Krystallmasse vom Balsam zunächst mechanisch getrennt und durch Aufstreichen auf Tonteller möglichst davon befreit, dann mit Petroläther vorsichtig abgewaschen und aus Aceton umkrystallisiert wurde. Es wurde auf diese Weise ein lockeres, ziemlich voluminöses, farbloses Krystallpulver vom Schmp. 96° erhalten, das frei von Stickstoff war und auf dem Platinblech ohne Rückstand verbrannte. Bei der Elementaranalyse ergaben sich als Mittel von drei Versuchen für C = 74,65 und für H = 11,51%. Von Sodalösung wurde der Körper nicht aufgenommen, ebensowenig von kalter 5%iger Kalilauge. Nach längerem Erwärmen mit Kalilauge gab das Filtrat nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure einen geringen Niederschlag.

Beim Erhitzen des Körpers mit Eisessig und Acetylchlorid trat schon nach kurzer Zeit Schwarzfärbung ein und aus dem mit absolutem Alkohol mehrmals abgedampften Reaktionsprodukt war nichts Krystallisierbares mehr zu gewinnen.

Bei der Behandlung des Körpers mit Salpetersäure, sowie in Eisessiglösung mit Chromsäure waren krystallisierbare Oxydationsprodukte gleichfalls nicht zu erhalten.

Der nach dem Auskrystallisieren des vorgenannten Körpers zurückbleibende Balsam wurde zunächst einer Destillation im Wasserdampfstrom unterworfen, das mit Kochsalz gesättigte farblose Destillat mehrmals mit Aether ausgeschüttelt und die mit entwässertem Natriumsulfat getrockneten Ausschüttelungen im Vakuum vom Aether befreit. Es hinterblieb eine sehr geringe Menge eines dickflüssigen, hellgelblichen ätherischen Oeles, das der Träger des Balsamgeruches zu sein scheint.

Der Balsam wurde sodann in Aether gelöst und die ätherische Lösung so oft mit 5%iger Natriumkarbonatlösung ausgeschüttelt, bis

in letztere nichts mehr überging. Beim Uebersättigen der vereinigten Ausschüttelungen mit Salzsäure fielen die Harzsäuren als gelbe, zähe Masse aus. Sie wurden in Petroläther aufgenommen, bei dessen langsamer Verdunstung sich neben amorphen Massen einige kleine Krystalldrusen ausschieden, deren Abtrennung indessen wegen der geringen Menge und der gleichen Löslichkeit mit den amorphen Massen in den versuchten Lösungsmitteln nicht gelang. Ein Teil der Harzsäuren wurde in Kalilauge gelöst, die mit Essigsäure neutralisierte Lösung mit Bleiacetat gefällt und der getrocknete Niederschlag mit wasserfreiem Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine glasartige gelbliche Masse, die auf dem Wasserbade mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und wieder mit Aether behandelt wurde, nach dessen Verdunstung eine gelbliche, durchscheinende, amorphe Säure hinterblieb. Sie wurde in 70%igem Alkohol aufgenommen und mit einer Lösung von Baryumacetat in ebensolchem Alkohol gefällt. Der Niederschlag enthielt 36,1% Ba.

Die mit Natriumkarbonatlösung ausgeschüttelte ätherische Balsamlösung wurde vom Aether befreit und der Rückstand mit 5%iger Kalilauge längere Zeit im Wasserbade erwärmt; die erhaltene Seife wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure angesäuert, wobei die Fettsäuren als gelbe, schmierige Masse ausfielen. Diese wurde in heißem 70%igem Alkohol gelöst und die Lösung sehr langsam erkalten gelassen. Nach mehrtägigem Stehen schied sich dann eine farblose Krystallmasse aus, die durch Abwaschen mit 70%igem Alkohol und öfteres Umkrystallisieren aus Aceton gereinigt wurde. Der Körper zeigte dann den Schmp. 77°, der sich auch bei weiterer Reinigung nicht mehr änderte. Die Elementaranalyse von vier verschiedenen Krystallisationen ergab folgende Werte:

I. 78,56% C, 13,97% H
II. 77,92 „ „ 14,60 „ „
III. 80,18 „ „ 14,22 „ „
IV. 79,16 „ „ 15,44 „ „

Es lag somit kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch vor, dessen Trennung wegen Materialmangels nicht durchgeführt werden konnte. Die Substanz bildete farblose, glänzende Schüppchen, die von Natriumkarbonat nicht gelöst wurden.

Zur Trennung der noch vorhandenen Fettsäuren wurde deren gebrochene Fällung mit Baryumacetat in 70%iger alkoholischer Lösung versucht. Die Baryumbestimmungen der einzelnen Fällungen ergaben folgende Werte:

I. Fällung 9,18% Ba
II. „ 14,00 „ „
III. „ 13,60 „ „

Bei den weiteren Fällungen schieden sich nur noch ölige Flüssigkeiten ab, die nicht mehr abfiltriert werden konnten.

Die Untersuchung der von den Samen befreiten Hülsen ergab, daß sich ihnen mit Chloroform, wenn auch in viel geringerer Menge ein Balsam entziehen läßt, der dem aus den Samen gewonnenen sehr ähnlich ist, ohne aber dessen Geruch zu besitzen.

Aus einem alkoholischen Auszuge der Hülsen schied sich ferner bei längerem Stehen ein bräunlicher Niederschlag ab, der sich in Natriumkarbonat, Kalilauge und Ammoniak mit brauner Farbe leicht löste und aus der Lösung durch Säuren anscheinend unverändert wieder gefällt wurde.

Ueber das Silphion der Alten.

Von Professor Dr. Berendes.

(Eingegangen den 20. VI. 1905.)

Es gibt wenige Pflanzen und Drogen des Altertums, die den Botanikern und Pharmakognosten soviel Kummer gemacht haben, wie die Umbellifere von Kyrene, das Silphion, denn so bezeichneten die Griechen sowohl die Pflanze als auch den Saft, hauptsächlich den Wurzelsaft.

Die ersten historisch sicheren Nachrichten über das Silphion finden sich bei Herodot[1]), der Kyrene (das Hochland an der Nordküste Afrikas zwischen der Großen Syrte und dem Vorgebirge Ardanis — jetzt Râs el Melloh —) als das Gebiet des Silphion angibt, aber schon von Aretäus, dem Lehrer des Homer, heißt es, daß er dasselbe nach Griechenland eingeführt habe. Wir begegnen ihm auch in der Arzneimittellehre der alten Juden und Inder. Bei Antiphanes[2]) und dem Nikander-Scholiasten (Alexipharm. 308) heißt nur die Wurzel Silphion. Galen[3]) sagt, diese Bezeichnung sei mit der Zeit auf die ganze Pflanze übergegangen. Theophrast[4]) nennt das Blatt Maspeton, den Stengel Magydaris, den (platten) Samen Phyllon wegen der Blattähnlichkeit. Er sagt: das Blatt ist dem des Sellerie (σέλινον) ähnlich, der Stengel ist einjährig; im Frühjahr erscheint zuerst das Blatt, welches sehr

[1]) Herod. IV, 169 und 192.
[2]) Athen. I, 50.
[3]) Comment. in Hippocr. de vict. in acut. tom. IV, p. 877 (Kühn).
[4]) Hist. pl. VI, 3 (2).

nahrhaft für das Vieh ist und dem Fleisch eine wunderbare Süße verleiht. Dann kommt der Stengel, welcher jegliches Gericht, gekocht oder gebraten, schmackhaft macht und, wie man sagt, demselben vierzigtägige Purgierkraft gibt. Der Stengel und die Wurzel liefern einen Saft, von dem jedesmal nur eine bestimmte Quantität abgezogen wird. Da er leicht verdirbt, wird er mit Mehl zu einer Paste geknetet und aufbewahrt. Das Silphion flieht jeder Kultur, es kommt nur wild vor. Die sogenannte Magydaris ist vom Silphion verschieden, weniger scharf und saftlos, sie wächst in Syrien und nicht in Kyrene, kommt auch am Parnaß vor und wird Silphion genannt. Das Silphion soll durch häufige Regengüsse in Libyen entstanden sein.[1])

Bei Dioskurides[2]), der auf dieselbe Quelle wie Theophrast zurückzuführen ist (Diokles von Karystos) heißt es u. a.: „Das Silphion wächst in Gegenden von Syrien, Armenien, Medien und Lydien. Sein Stengel heißt Maspeton und ist dem Steckenkraut ähnlich, es hat Blätter wie Sellerie und einen breiten Samen. . . Einige haben den Stengel Silphion, die Wurzel Magydaris und die Blätter Maspeta genannt. . . Die Wurzel ist getrunken ein Gegenmittel gegen tödliche Gifte. Den Speisen und Salzen verleiht sie Wohlgeschmack. Der Saft wird ihr nach Einschnitten in die Wurzel und den Stengel entnommen, den Vorzug darunter verdient der rötliche und durchscheinende, der der Myrrhe ähnlich ist, einen kräftigen Geruch hat, nicht lauchartig ist, und keinen unmilden Geschmack hat, der leicht und mit weißlicher Farbe zergeht. Der kyrenäische, auch wenn man nur wenig davon gekostet hat, bewirkt Feuchtigkeit im ganzen Körper; er ist von Geschmack sehr milde, sodaß beim Kosten der Mund nicht oder nur wenig danach riecht. Der medische und syrische ist von geringerer Kraft und hat einen sehr stinkenden Geruch (βρωμωδεστέραν ἔχουσα ὀσμήν).“ Es folgt dann eine Empfehlung gegen eine große Reihe von Krankheiten und Gebrechen; am Ende heißt es: „Man gebraucht ihn (den Saft der Blätter) auch zur Speise mit Gartensalat anstatt der Rauke. Es wird auch eine andere in Libyen wachsende Magydaris genannt. Die Wurzel ist der des Silphion ähnlich, aber weniger dick, dabei scharf und locker und ohne Saft. Sie leistet dasselbe wie das Silphion.“

Plinius[3]) nennt die Pflanze der Provinz Kyrene Laserpitium und den Saft Laser. Dieses berühmte Arzneimittel sei so selten und geschätzt, daß es mit Silberdenaren aufgewogen werde, es sei schon seit vielen Jahren nicht mehr zu finden, weil die Weidenpächter es

---

[1]) Theophr. de caus. pl. I, 5(1).
[2]) Mat. med. III, 84.
[3]) Hist. nat. XIX, 15 (38).

vernichtet haben[1]). Ein einziger Stengel noch sei dem Kaiser Nero geschickt. Schon lange werde kein anderer Saft mehr eingeführt als solcher aus Persien, Medien und Armenien, der aber viel schlechter sei als der kyrenäische und noch dazu mit Sagapen, Gummi und Bohnenschrot verfälscht.

Der Verfasser der Hippokratischen Schrift „Ueber die Krankheiten“[2]) weist auf die vergeblichen Versuche hin, das Silphion im Peloponnes und in Innien anzupflanzen.

Was ist, oder vielmehr, was war das Silphion von Kyrene?

Vivianno[3]) hielt die Pflanze für *Thapsia Silphium* (Composit.), ihm schlossen sich an Wittstein[4]), Fraas[5]) und Lenz[6]); Sprengel dagegen und mit ihm Rosenbaum sprechen sie als *Ferula tingitana* L. an, noch andere als *Ferula Asa foetida* L., *Ferula Narthex* Boiss. oder *Peucedanum Scorodosma* Benth. et Trimen. Daß es diese letzte sein soll, widerspricht den ihr zugerühmten Eigenschaften: angenehmer Geschmack und wohltuender Geruch, wodurch sie in Alexandrien und Griechenland so schätzbar wurde, abgesehen von den medizinischen Vorzügen, die für so hervorragend gehalten wurden, daß man, z. B. der Verfasser der apokryphen Dioskuridesschrift, Euporista, den „kyrenäischen Saft“ „opos kyrenaikos“ einfach „Saft“ „opos“ nannte.

Ferula tingitana, die nach Boissier[7]) in Nordafrika, Palästina, Syrien und Chios wächst, und nach dem im Altertum gebräuchlichen Namen Tingitana für die Gegend des heutigen Tanger benannt ist, liefert nach Flückiger[8]) das afrikanische Ammoniakum.

Thapsia endlich und Silphion sind zwei botanisch und pharmakologisch ganz verschiedene Pflanzen; die erstere ist eine Komposite, die andere eine Umbellifere. Die Untersuchungen Schroff's[9]) einer in der Gegend des ehemaligen Kyrene (heute Barka) gesammelten Wurzel von Thapsia haben gezeigt, daß das Wirksame derselben in dem harzigen Milchsafte liegt, der sich in Alkohol und Aether löst, und

---

[1]) Nach Strabo XVII, p. 696 und 683 wurde es heimlich nach Karthago gebracht und weiter ausgeführt; die fremden Nomaden hätten alle Wurzeln ausgerissen.

[2]) De morb. IV, 3.

[3]) Flor. libyc. p. 17.

[4]) Etymolog. botan. Handwörterb. II. Aufl., p. 427.

[5]) Synops. plant. flor. classic. 1845.

[6]) Botanik der alten Griechen und Römer.

[7]) Flora oriental. II, 992.

[8]) Pharmakognosie S. 74.

[9]) Ueber das Silphion der alten Griechen. Med. Jahrbücher 1862, I. und II.

daß in dem ausgezogenen rückständigen Pulver keinerlei wirksame Substanz verbleibt. Der Milchsaft ist blasenziehend, seine Wirkung der des Crotonöls und der Kantharidien gleich. Das stimmt auch mit dem, was Theophrast angibt, daß man sich beim Graben der Thapsiawurzel Gesicht und Hände mit Wachs überziehen müsse, sonst schwelle der Körper durch die Ausdünstung der Pflanze an, im Gesicht bekomme man die Rose u. s. w. Der wahre Grund dieser Erscheinungen ist der auf die Haut gespritzte Milchsaft. Auch sonst kann die Beschreibung der Thapsia bei Theophrast und Dioskurides nicht auf Silphion bezogen werden.

Schon der Silphiontext des Dioskurides läßt auf zwei verschiedene Pflanzen schließen. Das Silphion der Alten war erstlich eine wohlriechende, sehr wohlschmeckende Pflanze, heimisch in der Landschaft Kyrene, dann eine sehr häßlich riechende und schmeckende in Medien und Armenien. Die letztere ist ohne Zweifel *Ferula Asa foetida*[1]). Ibudina unterscheidet *Laser bene olens* und *foetidus*.

Auch Oerstedt[2]) unterscheidet zwischen kyrenäischem und medischem Silphion. Die erstere war nicht nur von der größten medizinischen Wichtigkeit, sondern hatte besonders eine hohe nationalökonomische Bedeutung, da jeder Teil der Pflanze sehr wertvoll war. Die dicke heilkräftige Wurzel kam in Scheiben geschnitten in den Handel, die jungen Sprossen gaben das feinste Gemüse, die Stengel ebenso, Wurzel und Stengel lieferten den kostbaren Saft. Die Pflanze brachte dem Staatssäckel jedenfalls gute Erträge ein und wurde deshalb so geschätzt, daß sie auf den Münzen abgebildet wurde. Ferner befindet sich in der Nationalbibliothek zu Paris ein antikes Gefäß, die Arkesilas-Schale, ein Prachtstück der kyrenäischen Töpferkunst, die mit einem sehr leichten Ton von feuerroter oder orangegelber Farbe arbeitete. Sie wurde in Vuci gefunden und kam aus der Kollektion Durand in die Pariser Sammlung[3]). In der Vertiefung wird die Versendung des Silphions dargestellt, wie sie auf dem Schiffe im Hafen von Kyrene vor sich geht. Der König Arkesilas (wahrscheinlich Arkesilas IV. um die Mitte des 4. Jahrh. v. Chr.) sitzt, bekleidet mit einem langen weißen Chiton und schwarzrot gestreiftem Himanthion, das Szepter in der Hand auf einem Klappsessel und sieht nach der in einer Rae aufgehängten Wage, auf der das in Ballen ver-

---

[1]) Sie soll ja nach langer Aufbewahrung angenehm riechen wie Benzoeharz infolge von Vanillin, gebildet durch Oxydation der Ferulasäure (E. Schmidt).

[2]) Zeitschr. f. Ethnologie III, 3.

[3]) Janus 1898, Juli-August.

packte Silphion gewogen wird, während Matrosen unter Aufsicht eines Wächters die Säcke im unteren Schiffsraume verstauen.

Der englische Botaniker Falkoner hat im nördlichen Kaschmir ein hohes Doldengewächs gefunden, welches eine Art Asant liefert und von ihm als Narthex bestimmt ist.

Friedländer[1]) sagt: „Die Abbildung dieser Pflanze entspricht genau dem Bilde der Münzen . . u. s. w. Nach ihr ist der starke gerillte Stengel reichlich mit fiederspaltigen Blättern besetzt, deren Stiele aufgeblasene Scheiden bilden, an der Spitze des Stengels sitzt eine nicht reich verzweigte Dolde.

Ob und was für ein Zusammenhang zwischen der Pflanze Indien's und Kyrene's herrscht, läßt sich nicht entscheiden.

Ueber die Chrysophansäure.

Von O. A. Oesterle.

(Eingegangen den 8. VII. 1905.)

Chrysophansäure[2]), die nach Liebermann und Fischer[3]) als Dioxymethylanthrachinon aufgefaßt werden muß, ist in den unterirdischen Organen verschiedener Rheum- und Rumex-Arten, in den Sennesblättern und in der Rinde von Cassia bijuga Vogel[4]) (Fedegosa do mato virgem) nachgewiesen worden. Nach Limousin[5]), Aweng[6]) und Le Prince[7]) soll sie auch in der Rinde von Rhamnus Frangula und von Rhamnus Purshiana in Form eines Glykosides vorhanden sein, Angaben, die jedoch von Jowett[8]) bestritten werden.

Wie Liebermann und Siedler[9]) zeigten, entsteht Chrysophansäure bei der Oxydation des Chrysarobins in alkalischer Lösung.

---

[1]) Numismat. Zeitschr. 1872.

[2]) A. Brissemoret (Contribution à l'étude des purgatifs organiques, Paris 1903) und Tschirch (Festschrift Prof. Vogl) schlagen vor, die Bezeichnung Chrysophanol an Stelle von Chrysophansäure zu wählen.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 8 (1875), 1104.

[4]) Peckolt, Arch. d. Pharm. 1868.

[5]) Journ. de Pharm. et de Chimie 1885, 80.

[6]) Pharm. Zentralh. 1898, 776. Apoth.-Ztg. 1900, 15, 537; 1902, 17, 372.

[7]) Compt. rend. 1899, 129, 60.

[8]) Chemical Examination of Cascara bark. 1904, No. 47, of published papers from the Wellcome Chemical research laboratories.

[9]) Ber. d. d. chem. Ges. 11 (1878), 1606.

Vergleicht man die Angaben, welche sich über die Chrysophansäure finden, so fällt vor allem auf, daß die Schmelzpunkte innerhalb weiter Grenzen schwanken. Es sind folgende Schmelzpunkte gefunden worden von:

Warren de la Rue und Hugo Müller . . . . . Kopp-Will, Jahresber. 1857. 516; 1862, 323	aus	Rhabarber	162°	—
H. Grothe . . . . . Kopp-Will, Jahresber. 1863, 707	„	Rheum pyramidalis	156°	—
Skraup . . . . . Wien. akad. Ber. 70, 235; Jahresber. 1874, 899	„	Rhabarber	162–164° 165—172°	—
Keussler . . . . . Inaug.-Dissert. Riga 1879	„	Senna	175—180°	—
Liebermann . . . . . Ann. 212 (1882), 37	„	Chrysarobin	162°	—
Grandis . . . . . Jahresber. 1892, 1654	„	„	kryst. 162—187° sublim. 190—192°	—
Hesse . . . . . Ann. 284 (1895), 192	„	Rhabarber	178°	methoxylfrei
Hesse . . . . . Ann. 291 (1896), 306	„	Rumex nepalensis	182°	„
Hesse . . . . . Ann. 309 (1899), 35	„	Rhabarber	154—162°	methoxylhaltig
Hesse . . . . . Ann. 309 (1899), 36	„	„	186—188°	methoxylfrei
Hesse . . . . . Ann. 309, 48	„	engl. Rhabarber	188°	methoxylhaltig
Hesse . . . . . Ann. 309, 52	„	Rumex obtusifol.	170°	„
Hesse . . . . . Ann 309, 61	„	Chrysarobin	188°	—
Hunkel . . . . . Pharmaceutic. Archives Vol. 3, No. 11	„	Rhabarber	185—186°	—
Tschirch und Hiepe . . . Arch. d. Pharm. 1900, 435	„	Senna	172—173°	methoxylfrei
Tschirch und Heuberger . Arch. d. Pharm. 1902	„	Rhabarber	176°	methoxylhaltig

Jowett und Potter . . . Transact of the Chemical. Soc. 1902, 1581	aus Chrysarobin	190°	—
Tschirch und Eijken . . . Festschrift Prof. Vogl 1904	„ Rheum palmatum	162°	methoxylhaltig
Tschirch und Eijken . . . Festschrift Prof. Vogl 1904	„ „ officinale	172°	„
Tschirch und Eijken . . . Festschrift Prof. Vogl 1904	„ „ „ Wurzel	172—174°	—

Die Differenzen im Schmelzpunkt sind so groß, daß sich die Frage aufdrängt, ob die aus verschiedenem Material dargestellten Chrysophansäuren wirklich miteinander identisch sind, oder ob es sich vielleicht um isomere Verbindungen handelt. In diesem Sinne hat sich denn auch seinerzeit Tschirch[1]) geäußert. Später wies Hesse[2]) nach, daß in der Chrysophansäure fast immer durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure Methoxyl nachweisbar ist, und nahm an, daß der wechselnde Schmelzpunkt der Chrysophansäure auf einen wechselnden Gehalt an Chrysophansäuremethyläther zurückzuführen sei. Diese Annahme war um so berechtigter — namentlich für die aus Chrysarobin dargestellte Chrysophansäure —, als Jowett und Potter[3]) im käuflichen Chrysarobin einen Dichrysarobinmethyläther $C_{31}H_{26}O_7$ nachgewiesen haben. Aehnlich wie aus dem Chrysarobin und dem Dichrysarobin bei der Oxydation Chrysophansäure entsteht, wird aus dem Dichrysarobinmethyläther zweifellos Chrysophansäuremethyläther gebildet werden. Es gelang Hesse durch wiederholtes Umkrystallisieren den Gehalt an Methoxyl, d. h. an Chrysophansäuremethyläther herabzudrücken und dadurch den Schmelzpunkt zu heben. Zu demselben Resultate gelangten Tschirch und Heuberger[4]); auch sie fanden, daß durch öfteres Umkrystallisieren der Gehalt an Methoxyl zurückgeht und der Schmelzpunkt der Chrysophansäure steigt. Den höchsten, durch Umkrystallisieren erreichten Schmelzpunkt fand Hesse bei 188°; doch war auch in diesem Falle noch ein Gehalt von 0,36% Methoxyl nachzuweisen[5]). Zu einem noch höheren Schmelzpunkt — 190—192° — gelangte Grandis[6]), indem er Chrysophansäure aus Chrysarobin, welche trotz wiederholtem Um-

[1]) Ber. d. d. pharm. Ges. 8 (1898), 189.

[2]) Ann. d. Chem. 309 (1899), 36.

[3]) Transact. of the Chem. Soc. 1902, 1582.

[4]) Die Beziehungen zwischen Methoxylgehalt und Schmelzpunkt der Chrysophansäure hat Tschirch zusammengestellt (Festschrift Prof. Vogl 1904).

[5]) Ann. d. Chem. 309 (1899), 48.

[6]) Jahresber. d. Chem. 1892, 1654.

krystallisieren einen zwischen 162—187° schwankenden Schmelzpunkt zeigte, der Sublimation unterwarf. Ob diese bei 190—192° schmelzende Chrysophansäure noch Methoxyl enthält, ist aus den Angaben Grandis — es war mir allerdings nur das Referat zugänglich — nicht ersichtlich; er selbst äußert die Ansicht, daß möglicherweise ein Isomeres der Chrysophansäure vorliegen könnte.

Um einen Anhaltspunkt zu gewinnen zur Entscheidung der Frage, ob die Chrysophansäuren verschiedener Provenienz miteinander identisch sind, haben Tschirch und Heuberger[1]) Versuche gemacht, auf andere Weise als durch Umkrystallisieren oder Sublimieren zu methoxylfreier Chrysophansäure von konstantem Schmelzpunkt zu gelangen. Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure ersetzten sie die Methoxylgruppen durch Hydroxyl und versuchten — jedoch ohne befriedigende Resultate — das entstandene Chrysophansäurehydroanthron durch Oxydation in alkalischer Lösung, in Chrysophansäure überzuführen. Sie versuchten ferner, die methoxylhaltige Chrysophansäure zu methylieren, um eine vollständig methylierte Chrysophansäure zum Vergleich heranziehen zu können. Auch diese Versuche, die sowohl mit Halogenalkyl, als auch mit Dimethylsulfat ausgeführt wurden, blieben ohne Erfolg.

Ich habe die Versuche wieder aufgenommen und als Ausgangsmaterial Chrysophansäure benutzt, welche aus Chrysarobin durch Oxydation in alkalischer Lösung dargestellt worden war und den Schmp. 175° besaß. Durch Umkrystallisieren aus Benzol konnte das Produkt in zwei Fraktionen zerlegt werden, von denen die eine bei 186°, die zweite bei 165° schmolz. Wiederholtes Umkrystallisieren der ersten Fraktion hatte auf den Schmelzpunkt keinen wesentlichen Einfluß. Die qualitative Prüfung nach Zeisel ergab sowohl im Ausgangsmaterial als auch in den bei 165° und bei 186° schmelzenden Fraktionen erheblichen Gehalt an Methoxyl.

Methoxylfreie Chrysophansäure. Zur Verseifung der Methoxylgruppen wird Chrysophansäure in Benzol gelöst, in die Lösung zwei Teile fein gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen und das Gemisch, das sich bald blau färbt, 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Benzol wird hierauf abgezogen, der Rückstand mit stark verdünnter Salzsäure versetzt, filtriert und ausgewaschen. Zur Entfernung harzartiger Produkte, die ungelöst zurückbleiben, zieht man den Filterinhalt mit verdünnter Natronlauge aus und fällt die tief rot gefärbte alkalische Lösung mit Salzsäure. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen und Trocknen in Benzol gelöst und die Lösung mit Petroläther versetzt. Es entsteht dadurch ein roter,

[1]) Arch. d. Pharm. 1902, 605.

voluminöser Niederschlag und aus dem Filtrate krystallisiert nach dem Einengen Chrysophansäure vom Schmp. 193°. Die weitere Reinigung geschieht am besten über das Acetat, welches dann durch längeres Kochen mit verdünnter Natronlauge verseift wird. Die Chrysophansäure fällt beim Ansäuern der filtrierten, tiefroten Lösung als voluminöser, gelber Niederschlag aus. Aus Benzol krystallisiert sie in goldglänzenden, braungelben Blättchen vom Schmp. 196°. Durch Umkrystallisieren aus Benzol oder aus Alkohol blieb der Schmelzpunkt unverändert. Bei der Prüfung nach Zeisel konnte auch nach zweistündigem Kochen mit Jodwasserstoffsäure kein Methoxyl mehr nachgewiesen werden.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab aus 0,2715 g 0,7100 CO_2 und 0,1070 H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_5O_2(CH_3)(OH)_2$:	Gefunden:
C 70,87	71,32
H 3,94	4,33.

In den Löslichkeitsverhältnissen stimmt die methoxylfreie Chrysophansäure mit den Chrysophansäuren früherer Autoren überein, und auch in dem Verhalten gegen Kalk- und Barytwasser ist kein Unterschied zu bemerken. Dagegen ist die Farbe erheblich dunkler als diejenige z. B. der Chrysophansäure vom Schmp. 186°.

Acetylchrysophansäure. Durch kurzes Kochen der Chrysophansäure vom Schmp. 196° mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium entsteht das Acetat, welches nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure, Benzol oder Alkohol in blaßgelben Blättchen erhalten wird. Der Schmelzpunkt, den Liebermann bei 200° und bei 202 bis 204°, Grandis bei 198—203°, und Jowett und Potter bei 203° fanden, konnte durch öfteres Umkrystallisieren aus Benzol auf 208° gebracht werden. In verdünnter Natronlauge löst sich das Acetat nur allmählich mit roter Farbe; es ist deshalb zur vollständigen Verseifung längeres Erwärmen notwendig.

Chrysophansäuremethyläther. Außer Tschirch und Heuberger haben sich auch schon Jowett und Potter[1]) bemüht, die Chrysophansäure zu methylieren. Ihre Versuche, die sie mit Methyljodid ausführten, blieben ebenfalls ohne Erfolg. Die Methyläther der Chrysophansäure lassen sich jedoch leicht darstellen, wenn man rohe Chrysophansäure in Kalilauge löst und mit einem Ueberschuß von Dimethylsulfat einige Zeit schüttelt. Es scheidet sich ein Gemisch ab von unveränderter Chrysophansäure, deren Mono- und Dimethyläther, und dem Aether einer Substanz, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Zur Trennung dieses Gemisches wird die aus-

[1]) Transact. of the Chem. Soc. 1902, 1584.

geschiedene Masse mit verdünnter Natronlauge solange ausgekocht, bis die jeweilen abfiltrierte Flüssigkeit kaum noch rot gefärbt ist. Aus der intensiv rot gefärbten Lauge scheidet sich nach einiger Zeit der Monomethyläther in langen, zu Klumpen verfilzten Nadeln aus. Die Abscheidung des Chrysophansäuremonomethyläthers aus der Lösung in Natronlauge geht, wenn die Lösung nicht konzentriert ist, ziemlich langsam vor sich. Man kann die Gewinnung des Aethers dadurch beschleunigen, daß man in die alkalische Lösung Kohlensäure einleitet. Der Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit bildet, wird ausgewaschen und durch Kochen in verdünnter Natronlauge gelöst. Beim Erkalten scheidet sich der Monomethyläther aus. Die Flüssigkeit bleibt rot gefärbt und enthält neben unveränderter Chrysophansäure noch Monomethyläther gelöst. Dieses, durch Zusatz von Säure ausgeschiedene Gemenge wurde wieder zur Methylierung verwendet. Zur Reinigung wurde der Monomethyläther wiederholt aus verdünnter Essigsäure und aus Alkohol umkrystallisiert. Er bildet hell orange gefärbte, in konzentrierter Schwefelsäure mit gelbroter Farbe lösliche Nadeln, welche bei 204° schmelzen. Auch das über das Acetat gereinigte Produkt zeigt denselben Schmelzpunkt.

Die Methoxylbestimmung nach Zeisel ergab aus 0,2315 g Substanz 0,1946 AgJ.

Berechnet für $C_{14}H_5O_2CH_3(OH)(OCH_3)$:	Gefunden:
CH_3O 11,57	11,09.

Acetylmonomethylchrysophansäure. Der Monomethyläther der Chysophansäure wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat leicht acetyliert. Aus Essigsäure und hierauf aus Alkohol krystallisiert, bildet die Acetylverbindung zitronengelbe Nadeln vom Schmp. 204—205°. Dieser Schmelzpunkt, der auffallenderweise mit demjenigen der nicht acetylierten Verbindung zusammenfällt, bleibt, auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren konstant. Durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge wird die Acetylmonomethylchrysophansäure verseift, der zurückgebildete Chysophansäuremonomethyläther schmilzt bei 204°.

Chrysophansäuredimethyläther. Beim Auskochen des durch die Methylierung gewonnenen Rohproduktes mit verdünnter Natronlauge, bleibt der Chrysophansäuredimethyläther ungelöst zurück. Er ist, wie sich bei den Versuchen zur Reinigung herausstellte, mit einer Substanz gemengt, von welcher er ziemlich schwierig zu trennen ist. Am besten gelingt die Reinigung und Trennung in folgender Weise. Der in Natronlauge unlösliche Rückstand wird in Essigsäure gelöst, die Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und einige Zeit mit Blutkohle gekocht. Aus dem Filtrat scheiden

sich beim Erkalten Krystalle ab, welche, wenn sie in derselben Weise mehrmals umkrystallisiert werden, schließlich gelbe Farbe besitzen. Mit der Lupe ist deutlich zu erkennen, daß die Krystallausscheidung nicht einheitlich ist, sondern aus feinen, heller gefärbten und derben, dunkler gefärbten Nadeln besteht. Um dieses Gemisch zu trennen wurden die verschiedensten Versuche gemacht, die aber alle nicht befriedigende Resultate gaben. Am schnellsten gelingt die Trennung, wenn man das Krystallgemisch in einer Mischung von 70 Teilen 96%igem Alkohol und 30 Teilen Wasser durch Erwärmen löst; beim Erkalten der Lösung bleibt der größere Teil des Chrysophansäuredimethyläthers gelöst, während sich die begleitende Substanz, allerdings immer noch mit Chrysophansäureäther gemischt, ausscheidet. Indem man den ausgeschiedenen Anteil immer wieder in der Mischung von Alkohol und Wasser auflöst und sich wieder abscheiden läßt, gelingt es die beiden Substanzen von einander zu trennen. Aus den alkoholischen Lösungen wird der Chrysophansäuredimethyläther durch Wasserzusatz oder durch Eindampfen gewonnen und durch mehrmaliges Krystallisieren aus Essigsäure oder verdünntem Alkohol gereinigt. Er krystallisiert in ziemlich derben, gelborangefarbenen Nadeln und unterscheidet sich schon dadurch von der ihn begleitenden Substanz, welche unter denselben Bedingungen in langen, haarfeinen, wie Watte verfilzten Nadeln krystallisiert. Er löst sich leicht in Eisessig, Alkohol, Aceton, Essigäther, Chloroform, Benzol und Toluol, sowie in einer wässerigen Lösung von Pyridin, dagegen nur sehr wenig in heißem Wasser, Aether oder Petroläther. Aus der alkoholischen Lösung wird er durch Zusatz von Petroläther zum größten Teile ausgeschieden. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Chrysophansäuredimethyläther mit roter Farbe; der Schmelzpunkt liegt bei 195°.

Zur Analyse wurde der Aether bei 120° getrocknet.

0,2344 g Substanz gaben 0,6215 CO_2 und 0,1115 H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_5O_2CH_3(OCH_3)_2$:		Gefunden:
C	72,31	72,31
H	4,99	5,28.

Bei den Versuchen, den Gehalt an Methoxyl nach Zeisel zu bestimmen, zeigte sich, daß die Substanz eine über der Jodwasserstoffsäure schwimmende, zusammenhängende Decke bildet und dadurch der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure nicht ganz zugänglich ist. Der Gehalt an Methoxyl fiel daher zu niedrig aus. Ein besseres Resultat wurde erzielt dadurch, daß nach dem Vorschlage von Herzig[1]) ein Zusatz von ca. 6% Essigsäureanhydrid gemacht wurde.

[1]) Monatsh. f. Chem. 9 (1898), 544.

0,1940 g Substanz gaben 0,3227 Ag J.

Berechnet für $C_{14}H_5O_2CH_3(OCH_3)_2$:	Gefunden:
OCH_3 22	21,95.

Der Chrysophansäuredimethyläther läßt sich aus dem Monomethyläther durch Methylieren darstellen. Zu diesem Zwecke löst man den Monomethyläther in heißer Natronlauge und setzt unter anhaltendem Schütteln Dimethylsulfat im Ueberschusse zu. Die Ausbeute an Dimethyläther ist jedoch schlecht. Die Trennung des Dimethyläthers vom unveränderten Monomethyläther geschieht durch Auskochen mit verdünnter Natronlauge. Der Schmelzpunkt des auf diese Weise dargestellten Dimethyläthers liegt, nach einmaliger Krystallisation, bei 194,5—195°.

Da im allgemeinen der Schmelzpunkt durch Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch Acyl oder Alkyl erniedrigt wird, ist das Verhalten der Chrysophansäure bei der Acylierung und Alkylierung auffällig. Durch Acetylierung (wie auch durch Benzoylierung) wird der Schmelzpunkt gehoben und der Ersatz der beiden Hydroxylwasserstoffatome durch Methyl hat kaum eine Veränderung des Schmelzpunktes zur Folge. Die beiden Methyläther unter sich folgen dagegen der Regel, indem die Einführung einer zweiten Methylgruppe in den Monomethyläther den Schmelzpunkt von 204° auf 195° erniedrigt. Auffällig ist aber wieder, daß der Schmelzpunkt sich nicht verändert, wenn in den Monomethyläther an Stelle einer zweiten Methylgruppe, eine Acetylgruppe eingeführt wird.

Dieses auffällige Verhalten gab Veranlassung zu Versuchen, aus dem Dimethyläther, dessen Schmelzpunkt mit demjenigen der methoxylfreien Chrysophansäure fast ganz übereinstimmt, durch Verseifen der Methoxylgruppen wieder zu der Chrysophansäure zu gelangen.

Versuche, den Aether durch einstündiges Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 100° zu verseifen, hatten nicht befriedigenden Erfolg. Die Verseifung läßt sich dagegen mit Aluminiumchlorid recht gut durchführen.

Der Dimethyläther wird in Benzol gelöst, mit fein gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Das Gemisch färbt sich dabei nach wenigen Sekunden intensiv blau. Nach $1^1/_2$—2stündigem Erhitzen wird das Benzol abdestilliert, der Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser versetzt und filtriert. Die auf dem Filter befindliche Masse wird, nach dem Auswaschen mit verdünnter Natronlauge ausgezogen und die rote Lösung mit Salzsäure gefällt. Um allfällig, durch partielle Verseifung gebildeten Monomethyläther zu entfernen löst man den Niederschlag kalt in verdünnter Natronlauge, fällt wieder mit Salzsäure und wiederholt diese Operation zwei- bis dreimal. Schließlich wird der getrocknete Nieder-

schlag acetyliert und das Acetat aus Alkohol umkrystallisiert. Nach zweimaligem Krystallisieren lag der Schmelzpunkt des Acetates bei 203°. Aus Mangel an Material mußten weitere Krystallisationen, die den Schmelzpunkt sicher noch gehoben hätten, unterbleiben. Die aus dem Acetat durch Verseifen mit Alkali gewonnene Chrysophansäure wurde einmal aus Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser krystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 195—196°, stimmt aber mit demjenigen der methoxylfreien Chrysophansäure überein.

Wie schon erwähnt, führte Hesse den schwankenden Schmelzpunkt der Chrysophansäure zurück auf einen Gehalt an Chrysophansäuremethyläther. Wie Versuche zeigten, wird in der Tat der Schmelzpunkt der methoxylfreien Chrysophansäure durch Zusatz der Methyläther herabgedrückt. Ein Gemisch von ungefähr gleichen Teilen Chrysophansäure (Schmp. 196°) und Chrysophansäuredimethyläther (Schmp. 195°) schmilzt bei 163—164°; ein Gemisch von Chrysophansäure und dem Monomethyläther (Schmp. 204°) besitzt den Schmp. 165°. Gegen die Annahme Hesse's spricht der Umstand, daß Chrysophansäuredimethyläther in Natronlauge unlöslich, und der Monomethyläther schwer löslich ist. Eine Chrysophansäure, welche erhebliche Beimengungen der Aether, und namentlich des Dimethyläthers, enthält, sollte daher in Natronlauge nicht vollständig löslich sein. Tatsächlich ist aber methoxylhaltige Chrysophansäure, auch wenn sie einen ganz niedrigen Schmelzpunkt besitzt, in Natronlauge vollständig löslich.

Es scheint nun, daß die niedrig schmelzende Chrysophansäure, wie sie zu den vorstehenden Versuchen verwendet wurde, noch eine Substanz enthält, welche bei der Behandlung mit Dimethylsulfat ebenfalls methyliert wird und welche, wie bereits angedeutet wurde, nur schwierig von dem Chrysophansäuredimethyläther zu trennen ist. Diese Substanz krystallisierte in hellgelben, langen, haarfeinen, biegsamen Nadeln vom Schmp. 224°. Bei der Prüfung nach Zeisel wurden Werte gefunden, welche auf das Vorhandensein von drei Methoxylgruppen schließen lassen, und es liegt nahe, die Substanz als Trimethyläther eines Trioxymethylanthrachinons aufzufassen. Bestätigt sich diese Vermutung, so müßte man annehmen, daß die Chrysophansäure — wenigstens diejenige aus Chrysarobin — von dem Mono- oder Dimethyläther dieser Substanz begleitet wird, und daß die Differenzen in den Schmelzpunkten auf diese Beimengung zurückzuführen sind. Bei der Darstellung der methoxylfreien Chrysophansäure mittelst Aluminiumchlorid ist sie wahrscheinlich durch den Zusatz von Petroläther entfernt worden. Mit der Untersuchung dieser Substanz, sowie mit dem Studium der Chrysophansäureäther bin ich noch beschäftigt.

Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

74. Ueber die Rhaponticwurzel.

Von A. Tschirch und U. Cristofoletti.

(Eingegangen den 13. VII. 1905.)

Die erste Untersuchung der Rhaponticwurzel rührt von Caspar Neumann her[1]). Er zeigte, daß die wirksamen Substanzen am besten durch Alkohol zu extrahieren sind. Hornemann[2]) entdeckte 1822 das Rhaponticin im Rhapontic, dessen Eigenschaften, besonders die charakteristische Krystallform, die Lösungsverhältnisse und Reaktionen er beschreibt. Er erhielt es aber nur in kleinen gelblichen Krystallen. Daneben fand er darin Rhabarberin (Henry), Rhabarberstoff (Pfaff), bitteres zusammenziehendes Extrakt, oxydierten Gerbstoff, Schleim, Rhaponticin 5 gran in einer Unze.

Henry's Rhabarberin[3]) zerlegte Hornemann in Rheumin, Harz und Gerbstoff. Pfaff's Rhabarberstoff[4]) hielt er für ein Gemisch von Schleimzucker, Kalksalzen, Extraktivstoff und Halbharz.

Hesse[5]) konnte im Rhapontic weder Emodin noch Rhabarberon oder Rhein auffinden. Er fand darin Chrysophansäure und in Form gelblich weißer Prismen einen „neuen" Körper, den er Rhapontin nannte. Es ist dies aber nichts anderes als das Rhaponticin Hornemann's. Hesse erhielt von dem Körper ein amorphes Tetraacetat. Er gibt ihm die Formel: $C_{22}H_{24}O_9 = C_{21}H_{21}O_8 \cdot OCH_3$.

Gilson[6]), der weder die Arbeit von Hornemann noch die von Hesse kannte, entdeckte dann zum dritten Male das Rhaponticin. Er nannte es Ponticin, erhielt es in farblosen Krystallen, Schmp. = 231°, Formel: $C_{21}H_{24}O_9$ und spaltete es durch 5%ige Schwefelsäure in Pontigenin (Schmp. 187,5°, Formel: $C_{15}H_{14}O_4$) und Zucker.

Weppen[7]) hält das Rhaponticin fälschlich für mit Harzstoffen verunreinigte Chrysophansäure.

Haensel[8]) erhielt durch Destillation von 110 kg Rhapontic 4,52 g eines intensiv gelb gefärbten Oeles, aus dem sich Chrysophansäure (Schmp. 158°) isolieren ließ.

---

[1]) Chymia medica 1752, II. Bd., 4. Teil, S. 105.

[2]) Berl. Jahrb. f. d. Pharm. 1822, S. 252.

[3]) Bull. d. Pharm. VI, No. II, p. 87; No. III, p. 97 (Trommsd. Journ. d. Pharm. XXIV).

[4]) Materia medica III, 23, VI, 308.

[5]) Liebigs Ann. 309, 44 (1899).

[6]) Bull. de l'acad. roy. de méd. de Belgique 1903.

[7]) Handwörterb. d. Chem. 6, S. 827.

[8]) Bericht Juli 1902.

Die von uns untersuchte Rhaponticwurzel stammte von G. und R. Fritz in Wien. Außer dieser Handelsdroge wurde aber auch noch im botanischen Garten in Bern kultiviertes Rheum Rhaponticum zur Untersuchung herangezogen. Beide bestanden nur aus Wurzeln.

Die Wurzeln wurden zerkleinert, vom Pulver befreit und im Perkolator mit 70%igem Weingeist ausgezogen. Der sechste Auszug war nur noch schwach gelb gefärbt. Dann wurde weiter solange mit 95%igem Weingeist ausgezogen bis eine Probe mit Sodalösung behandelt nur noch schwache Rotfärbung zeigte. Auch hier wurden sechs Auszüge erhalten.

Die Perkolationen mittelst 70%igem Alkohol wurden zu einem dünnflüssigen Extrakt eingedampft, und dann mit Aether ausgeschüttelt. Die Perkolationen mit 95%igem Alkohol wurden, um den Alkohol zurückzugewinnen, destilliert. Der abdestillierte Alkohol hatte einen eigentümlichen, rhabarberähnlichen Geruch. Er war farblos und färbte sich auch mit Alkalien nicht, enthielt also keine Chrysophansäure. Dieselbe scheint also nur durch gespannten Dampf mit in das Destillat hinübergerissen zu werden. Die nach dem Abdestillieren des Alkohols zurückbleibende Flüssigkeit schied nach längerem Stehen gelbe krystallinische Massen ab. Dieselben wurden auf Oxymethylanthrachinone verarbeitet.

Nachdem die Auszüge von den freien Oxymethylanthrachinonen befreit waren, wurde der Aether entfernt und zunächst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit 3%iger alkoholischer Kalilauge hydrolysiert und von neuem mit Aether ausgeschüttelt.

Schließlich wurde die mit 70 und 95%igem Alkohol erschöpfte Droge noch mit 5%igem wässerigem Ammoniak ausgezogen. Derselbe war zwar noch kräftig rot gefärbt, enthielt aber nur noch sehr geringe Mengen Oxymethylanthrachinone.

Rheum Rhaponticum.

Droge aus Oesterreich bezogen (Oesterreichischer Rhabarber ex parte).

Die bei der Extraktion mit 70%igem Alkohol erhaltenen, zu einem dünnflüssigen Extrakte eingedampften Perkolate zeigten die Eigenschaft sich beim Durchschütteln mit Aether stark zu trüben und nach einiger Zeit einen stark gefärbten Niederschlag abzusetzen. Nach der sechsten Ausschüttelung traten keine Abscheidungen mehr ein. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt. Er war durch und durch krystallinisch.

Rhaponticin.

Die abgeschiedenen Krystalle wurden zunächst mit Aether, dann mit starkem Alkohol gewaschen, dann in 70%igem Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser ausgefällt.

Das Ausfällen der alkoholischen Lösung wurde solange fortgesetzt, bis das Wasser farblos war. Die Fällung bestand aus gelblichen, glänzenden Kryställchen. Durch häufiges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol und heißem Wasser, zuletzt unter Zusatz von Tierkohle, wurden farblose, geruch- und geschmacklose Prismen erhalten.

Das Rhaponticin, wie der Körper aus Prioritätsgründen genannt werden muß, ist unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform und Petroläther — sowohl in der Kälte wie in der Wärme — unlöslich in kaltem Aceton, Eisessig, Aethyl- und Methylalkohol, etwas löslich in diesen Lösungsmitteln beim Erwärmen, wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, leicht löslich — besonders beim Erwärmen — in Mischungen von Aceton und Wasser, verdünntem Aethyl- und Methylalkohol. In Natronlauge, Kalilauge, Sodalösung, Barytwasser und Ammoniak löst es sich farblos, die Lösungen färben sich aber beim Erwärmen.

Die Krystalle färben sich mit konzentrierter Schwefelsäure rot und lösen sich darin mit orangegelber Farbe; konzentrierte Salpetersäure färbt braun, konzentrierte Salzsäure löst in der Wärme, beim Erkalten wird die Lösung rosenrot. Die Acetonlösung wird durch Eisenchlorid blaugrün; die Lösung in verdünntem Alkohol wird durch Chlorkalklösung gelbbräunlich. Wird Rhaponticin auf einem Uhrglase mit verdünnter HNO_3 erwärmt, so tritt ein deutlicher Geruch nach Bittermandelöl hervor.

Rhaponticin schmilzt bei 231°, doch bräunt es sich schon bei 210°.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,1630 gaben 0,3602 CO_2 und 0,0854 H_2O.
0,1116 „ 0,2498 „ „ 0,0570 „
0,1166 „ 0,2578 „ „ 0,0596 „

	Gefunden:			Mittel:	Berechnet für $C_{21}H_{24}O_9$:
C	60,27	60,22	60,15	60,21	60,00
H	5,82	5,67	5,73	5,74	5,71.

	Hesse fand:				Mittel:
C	60,14	60,36	60,96	61,13	60,64
H	5,94	5,86	5,79	5,77	5,84.

	Gilson fand:			Mittel:
C	59,99	60,01	59,96	59,98
H	5,83	5,92	5,93	5,89.

Unsere Analysen stimmen also besser mit denen Gilsons als mit denen Hesses. Letzterer hatte offenbar ein weniger reines Produkt in Händen, wie schon daraus hervorgeht, daß er die Krystalle als gelblichweiße Prismen beschreibt. An einer Identität unseres Rhaponticins mit dem Rhaponticin Hornemanns, dem Rhapontin Hesses und dem Ponticin Gilsons ist nicht zu zweifeln.

Rhapontic enthält etwa 1,42% Rhaponticin.

Mit Jodwasserstoffsäure erhitzt liefert Rhaponticin Jodmethyl.

0,217 gaben 0,1156 Jodsilber = 0,0152 OCH_3.
0,283 „ 0,1562 „ = 0,0206 „

	Gefunden:		Mittel:	Berechnet für $C_{20}H_{21}(OCH_3)O_8$:
OCH_3 =	7,03	7,28	7,20	7,38%.

Beim Acetylieren mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid wird ein Diacetylderivat in zarten farblosen Nädelchen erhalten, das bei 138° schmilzt.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:
0,1170 gaben 0,2550 CO_2 und 0,0584 H_2O.
0,1258 „ 0,2756 „ „ 0,0626 „

	Gefunden:		Mittel:	Berechnet für $C_{21}H_{22}(C_2H_3O)_2O_9$:
C	59,44	59,74	59,59	59,52
H	5,60	5,58	5,59	5,55.

Das Diacetat löst sich in heißem Aethyl- oder Methylalkohol und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. Es ist unlöslich in Petroläther, Soda, Pottasche, Kali- und Natronlauge und Ammoniak, leicht löslich in Pyridin, Chloroform, Toluol, Benzol, Aceton, Eisessig, Aether und Xylol.

Die verdünnte alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung, Chlorkalklösung gibt einen hellgelben Niederschlag.

Rhaponticin reduziert in der Kälte Fehling'sche Lösung garnicht, beim Kochen schwach, entwickelt aber beim Verbrennen auf dem Platinbleche Karamelgeruch. Es wurde daher hydrolysiert.

Rhapontigenin.

Die Hydrolyse muß sehr vorsichtig und in saurer Lösung vorgenommen werden, da sich sonst sehr leicht braune Zersetzungsprodukte bilden, die außerordentlich schwierig zu entfernen sind. Man erhitzt daher das Rhaponticin mit verdünnter Schwefelsäure nur so lange, bis eine Trübung in der Flüssigkeit eintritt, läßt rasch erkalten und schüttelt sofort mit Aether aus.

Die vom Aether abgetrennte Flüssigkeit wird mittelst Baryumkarbonat von der Schwefelsäure befreit. Sie dreht alsdann rechts, reduziert Fehling'sche Lösung schon in der Kälte und gibt die Zuckerreaktionen mit Xylidin-Eisessig, α-Naphthol, Silbernitrat. Phenylhydrazin liefert ein Osazon, das aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert bei 205° schmilzt. Es ist also Phenylglukosazon entstanden, also Glukose bei der Hydrolyse abgespalten worden.

In den Aether tritt quantitativ der zweite Spaltling über. Wird der Aether im Vakuum vorsichtig abdestilliert, so hinterbleibt eine hellgelbliche krystallinische Masse, die durch vorsichtiges Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol und Kochen mit Tierkohle in farblose Nadeln übergeführt werden kann. Die Substanz wurde — wiederum aus Prioritätsgründen — Rhapontigenin genannt.

Rhapontigenin krystallisiert in schön ausgebildeten Nadeln, die bei 180—181° schmelzen. Es ist leicht löslich in Aceton, Aether, Methyl- und Aethylalkohol, Essigäther, Eisessig und Pyridin, kaum löslich in kaltem, wenig mehr in heißem Wasser, unlöslich in Benzol und Petroläther. Die alkoholische Lösung läßt sich also mit Petroläther ausfällen.

Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischem Bleiacetat einen weißen Niederschlag, Chromsäurelösung färbt braunschwarz. Alkalien und Alkalikarbonate lösen farblos, doch bräunen sich die Lösungen beim Stehen. Die Sodalösung wird durch Natriumsulfit allmählich grün. Die Lösung in Methylalkohol wird durch Calciumhypochlorid orangegelb, durch Eisenchlorid grün. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit orangeroter Farbe, setzt man Wasser hinzu, so trübt sich die Lösung und wird rosa gefärbt, viel Wasser gibt einen weißen, flockigen Niederschlag. Die wässerige Lösung gibt mit Millon's Reagens einen orangegelben Niederschlag. Diese Reaktion tritt noch deutlich ein, wenn auch nur Spuren von Rhapontigenin zugegen sind, wie bereits Gilson fand. Mit konzentrierter Salpetersäure wird es braun, mit konzentrierter Salzsäure blaßrosa.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,1354 gaben 0,3696 CO_2 und 0,0955 H_2O.
0,1647 „ 0,4492 „ „ 0,1176 „

	Gefunden:		Mittel:	Berechnet für $C_{17}H_{22}O_3$:
C	74,44	74,38	74,41	74,45
H	7,91	8,01	7,96	8,02.

Diese Zahlen stimmen absolut nicht mit denen Gilsons überein, welcher fand:

C	69,54	69,60	69,53
H	5,70	5,64	5,63.

Da unser Produkt aber vollkommen farblos war und einen scharfen Schmelzpunkt besaß, die Formel auch durch das Benzoat bestätigt wurde, halten wir unsere Formel für die richtigere. Es ist sehr schwierig ein reines Produkt zu erhalten. Wenn die Hydrolyse nicht außerordentlich vorsichtig geleitet wird, erhält man stets rötliche Krystalle, die absolut nicht farblos zu erhalten sind und sich an Luft und Licht leicht weiter zersetzen. Hat man aber einmal das Produkt farblos erhalten, so ist es luft- und lichtbeständig.

Das Rhapontigenin enthält eine Methoxylgruppe.

0,244 gaben 0,2137 AgJ = 11,57% OCH_3.

Berechnet für $C_{16}H_{19}(OCH_3)O_2$ = 11,31% OCH_3.

Benzoylrhapontigenin. 1 g Rhapontigenin wurde in 50 ccm einer 20%igen Natronlauge gelöst und diese Lösung mit 6 g Benzoylchlorid kräftig geschüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war. Die Reaktion wird durch Abkühlen gemäßigt. Schon bei Beginn der Einwirkung schieden sich blutrote Tropfen aus, die sich dann zu einer blutroten harzigen Masse zusammenballten. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser eingetragen und 24 Stunden stehen gelassen. Durch Kochen mit Alkohol kann man die rote Beimengung entfernen. Nach mehrmaligem Kochen ist das Reaktionsprodukt nur noch schwach rosa gefärbt. Diese Farbe ist durch Kochen der mit etwas Wasser versetzten Acetonlösung mit Tierkohle zu entfernen, und es scheiden sich nunmehr lange, farblose Nadeln vom Schmp. 145—146° aus.

Das Benzoylrhapontigenin löst sich leicht in Aceton, Pyridin, Chloroform, Toluol, Benzol, Aether, Xylol und Essigäther, in Methyl- und Aethylalkohol, Eisessig und Petroläther, in Alkalien und Alkalikarbonaten ist es unlöslich.

Die Acetonlösung gibt mit Chlorkalklösung einen weißen, flockigen Niederschlag. Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt es sich schwach gelb, auf Zusatz von rauchender Salpetersäure schwarzbraun. Durch konzentrierte Salzsäure oder konzentrierte Salpetersäure wird es nicht gefärbt.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,1154 gaben 0,3225 CO_2 und 0,0637 H_2O.
0,1172 „ 0,3270 „ „ 0,0639 „

	Gefunden:		Mittel:	Berechnet für $C_{16}H_{17}(OCH_3)(C_6H_5CO)_2O_2$:
C	76,22	76,09	76,15	76,34
H	6,19	6,07	6,13	6,22.

Es ist also ein Dibenzoat gebildet worden.

Acetylrhapontigenin wurde nach der Methode von Liebermann und Hörmann dargestellt. Es bildete aus Eisessig umkrystallisiert große prächtig ausgebildete Prismen, die bei 108—110° schmolzen, aus Alkohol umkrystallisiert farblose Nädelchen, die bei 110—112° schmolzen.

Die Analyse ergab

I. aus Eisessig krystallisiert:

0,1143 gaben 0,2733 CO_2 und 0,0705 H_2O.
0,1158 „ 0,2782 „ „ 0,0685 „

II. aus Alkohol umkrystallisiert:

0,1409 gaben 0,3388 CO_2 und 0,0866 H_2O.
0,1360 „ 0,2963 „ „ 0,0830 „

	Gefunden:			
	aus Eisessig		aus Alkohol krystallisiert	
C	65,21	65,52	65,57	65,45
H	6,92	6,62	6,89	6,84.

Diese Zahlen stimmen nicht auf ein Diacetat, welches verlangt:

C 70,39
H 6,98,

wohl aber annähernd auf ein mit einem Molekül Krystall-Essigsäure krystallisierendes Diacetat

$C_{17}H_{20}(CH_3CO)_2O_3. + CH_3COOH$ verlangt C 66,02, H 7,17.

Man kann also dem Rhapontigenin die Formel: $C_{16}H_{17}(OCH_3)(OH)_2$ geben.

Eine Gleichung für die Rhaponticinspaltueg läßt sich vorläufig nicht aufstellen.

Mit den Oxymethylanthrachinonen und den Anthraglukosiden hat das Rhaponticin nichts zu tun (es liefert z. B. mit HNO_3 keine Chrysaminsäure).

Die mit Aether ausgeschüttelten freien Oxymethylanthrachinone.

Die beim Ausschütteln erhaltene ätherische Lösung wurde durch Destillation vom Aether befreit und der Rückstand mit 10%iger Sodalösung in der Kälte behandelt. Hierbei bleibt die Chrysophansäure ungelöst, während die anderen Oxymethylanthrachinone in Lösung gehen. Der Rückstand ist jedoch unrein. Er wurde in 10%iger Kalilauge gelöst und Kohlensäure eingeleitet. Die hierbei sich abscheidende Chrysophansäure wurde dann von neuem in Kalilauge gelöst und von neuem abgeschieden u. s. f. Schließlich war die überstehende Flüssigkeit farblos. Die Chrysophansäure wurde dann aus Benzol umkrystallisiert.

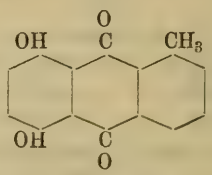
Die beim Behandeln des Rückstandes mit Sodalösung erhaltene Flüssigkeit war rotbraun. Sie wurde mit Salzsäure gefällt, die

Fällung getrocknet und mit Toluol unter öfterem Umpacken im Soxhlet extrahiert. Der nach dem Erschöpfen erhaltene Rückstand wurde in Pyridin gelöst, lieferte aber kein Rhein.

Aus den Toluollösungen wurde das Toluol abgezogen, die übrigbleibende Lösung mit Tierkohle gekocht und der sich beim Erkalten abscheidende Niederschlag wiederholt aus heißem Toluol umkrystallisiert.

Chrysophansäure.

Die aus Benzol (s. o.) umkrystallisierte Chrysophansäure, der man wohl jetzt nach dem Vorschlage von Jowett und Potter und Niemtowski die Formel:



geben darf, bildete goldgelbe Blättchen und schmolz (nach dem Trocknen bei 120°) bei 181—182°. Sie löste sich nicht in Wasser und kalten Lösungen von Alkalikarbonaten, wohl aber in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Chloroform und Petroläther. Diese Lösungen färben tierische Faser intensiv gelb. In den Alkalihydraten löst sie sich kirschrot, Säuren fällen sie aus diesen Lösungen in gelben Flocken, festes Alkali färbt zunächst violettblau, nach einigen Tagen fallen dunkelviolettblaue Flocken aus, Kalkwasser fällt kirschrote Flocken, ebenso Barytwasser beim Kochen. Ammoniak löst Chrysophansäure zunächst nicht, bei längerer Berührung geht sie jedoch mit kirschroter Farbe in Lösung, die nach 24 Stunden violettrot wird. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit kirschroter Farbe, Eisenchlorid färbt dunkelbraunrot.

Die bei 120° getrocknete Substanz gab folgende Analysenzahlen:
0,1096 gaben 0,2844 CO_2 und 0,0372 H_2O.
0,1288 „ 0,3355 „ „ 0,0464 „

	Gefunden:		Mittel:	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_4$:
C	70,76	71,04	70,90	70,86
H	3,81	4,04	3,97	3,94.

Aber auch diese hochschmelzende Chrysophansäure war noch nicht ganz rein. Sie enthielt immer noch 1,48% Methoxyl. Im Zeisel'schen Versuch lieferte

0,22 Chrysophansäure 0,0253 AgJ. }
0,22 „ 0,0281 „ } Mittel: 0,0267 AgJ = 1,48% O CH_3.

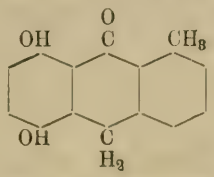
Chrysophansäure schmilzt um so niedriger, je mehr sie Methoxychrysophansäure enthält,

bei 162°	schmelzende	enthielt	5,15%	OCH_3 (Hesse)
„ 162°	„	„	3,26 „	„ (Eijken)
„ 175—176°	„	„	2,01 „	„ (Cristofoletti)
„ 176°	„	„	1,35 „	„ (Heuberger)
„ 181—182°	„	„	1,48 „	„ (Cristofoletti)
„ 182—184°	„	„	1,03 „	„ (Hesse).

Ganz reine methoxylfreie Chrysophansäure schmilzt, wie Oesterle gezeigt hat[1]), bei 196°.

Es dürfte sich empfehlen, den Namen Chrysophansäure nur für die aus den Drogen isolierte Substanz anzuwenden, den reinen methoxylfreien Körper aber Chrysophanol zu nennen.

Chrysophanolhydroanthron von der Formel:



erhält man bekanntlich bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Chrysophansäure.

Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, dann wiederholt gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Es schieden sich gelbe Blättchen vom Schmp. 200—204° ab (Liebermann gibt den Schmelzpunkt zu 200—206°, Hesse zu 205—210° an), die sich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Natron- und Kalilauge lösen. Die alkalische Lösung ist gelb, wird aber an der Luft allmählich rot.

Tetrahydromethoxychrysophanol

(Tetrahydromethoxydioxymethylanthrachinon).

Bei der Trennung der freien Oxymethylanthrachinone mittelst Sodalösung tritt in die Sodalösung weder Emodin (Rheumemodin) noch Rhein, wohl aber läßt sich ein anderer Körper aus der Sodalösung isolieren. Die Sodalösung wurde mit Salzsäure gefällt, die Fällung bei 110° getrocknet und mit siedendem Toluol extrahiert. Die mit Tierkohle gekochte Toluollösung schied beim Erkalten einen orangeroten Niederschlag ab, der aus Toluol umkrystallisiert wurde. Von den letzten Spuren anhängender Chrysophansäure wurde der Körper dadurch befreit, daß seine Toluollösung so oft mit Petroläther

[1]) Arch. d. Pharm. 1905.

gefällt wurde, bis der Petroläther farblos war. Hierbei geht Chrysophansäure in Lösung.

Schließlich wurde der Körper nochmals aus Toluol umkrystallisiert und schließlich in goldgelben Schuppen vom Schmp. 216° erhalten.

Die Analyse des bei 140° getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

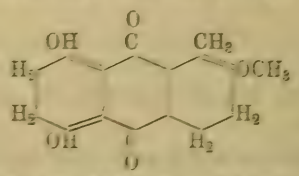
0,1070 gaben 0,2628 CO_2 und 0,554 H_2O.
0,1120 „ 0,2734 „ „ 0,0562 „

	Gefunden:		Mittel:	Berechnet für $C_{16}H_{15}O_5$:
C	66,97	66,65	66,80	66,66
H	5,78	5,63	5,70	5,55.

Der Körper enthielt Methoxyl. Beim Zeisel'schen Versuch wurde erhalten:

0,185 gaben 0,0215 AgJ = 1,54% OCH_3 } Mittel = 1,61.
0,2231 „ 0,0285 „ = 1,68 „ „ }
$C_{15}H_{11}(OCH_3)(OH)_2O_2$ verlangt: 1,76%.

Man könnte sich also unter Zugrundelegung der obigen Chrysophanolformel vorstellen, daß der Körper folgende Konstitution besitzt:



(Stellung der Hydroxyle, des Methyls und Methoxyls noch zweifelhaft)

d. h. ein Tetrahydromethoxychrysophanol ist. Jedenfalls wird man aber, da seine Beziehung zum Chrysophanol noch nicht erwiesen ist — er könnte sich ja auch von einem Methylemodin ableiten — nicht fehlgehen, wenn man ihn Tetrahydromethoxydioxymethylanthrachinon nennt.

Die Substanz ist in Alkohol, Toluol, Aceton, Aether, Chloroform, Benzol, Xylol, Eisessig und Pyridin löslich. Petroläther fällt ihn quantitativ aus der Toluollösung. Ammoniak löst in geringer Menge mit roter Farbe, ebenso Natronlauge. Konzentrierte Schwefelsäure färbt blutrot, nach Zusatz von Salpetersäure gelb. Ist die Substanz ganz rein, so löst sie sich nicht in Sodalösung. Nur der ungereinigte Körper löst sich darin. Die Ausbeute war gering.

Abbau der mit starkem Alkohol erhaltenen Auszüge.

Die nach der Extraktion mit 70%igem Alkohol erhaltenen sechs Auszüge mit starkem Alkohol wurden durch Destillation vom Alkohol befreit und der Rückstand dann mittelst Sodalösung getrennt. Der in Sodalösung unlösliche Anteil erwies sich als Chrysophansäure. Die

Sodalösung wurde vorsichtig mit Salzsäure neutralisiert. Sobald der Neutralisationspunkt erreicht ist, scheidet sich ein reichlicher Niederschlag ab, der sich auf weiteren Zusatz von Salzsäure wieder teilweis löst. Die saure Lösung scheidet beim vorsichtigen Neutralisieren mit Alkali einen rotbraunen Niederschlag ab, der sich beim Erwärmen in Wasser vollständig löst. Diese Lösung reduziert Fehling'sche Lösung schon in der Kälte, stark in der Wärme und gibt die Kohlehydratreaktionen (mit Anilinacetat, Xylidin etc.).

Die Lösung enthält also ein Glykosid und zwar ein Anthraglukosid.

Wird dasselbe hydrolytisch gespalten, so erhält man auch hier wieder das Tetrahydromethylchrysophanol (s. oben), daneben einen Zucker.

Wird nämlich die Verseifungsflüssigkeit mittelst Aether von den Oxymethylanthrachinonen befreit, dann die Schwefelsäure mittelst Baryumkarbonat und die Farbstoffe mittelst Bleiacetat entfernt, so erhält man eine rechtsdrehende Flüssigkeit, die mit Phenylhydrazin ein krystallinisches (bei 110° getrocknet) bei 205° schmelzendes Osazon liefert. Es war also d-Glukose abgespalten worden.

Anthraglukoside.

Der von den freien Oxymethylanthrachinonen durch Ausschütteln mit Aether befreite Auszug (s. oben) wurde in alkoholischer Lösung mit 3%iger Kalilauge hydrolysiert. Hierbei wurde erhalten:

d-Glukose und ein
Oxymethylanthrachinon
ferner:
Rheumrot, Rheonigrin } sekundäre Umwandlungsprodukte.

Rheumrot ist in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform, Petroläther und Toluol unlöslich, leicht löslich in Aethyl- und Methylalkohol, Aceton, Eisessig und Alkalien. Die ammoniakalische Lösung reduziert Silbernitrat.

Rheonigrin ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich, löst sich jedoch in Alkalien. Es liefert bei der Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure neben Oxalsäure und Pikrinsäure Chrysaminsäure. Rheonigrin dürfte daher ein Polymerisationsprodukt eines Oxymethylanthrachinons sein, jedenfalls zu diesen in Beziehung stehen.

Die Glukose wurde durch das Osazon als d-Glukose identifiziert.

Das Oxymethylanthrachinon erwies sich als ein neues Glied der Reihe. Chrysophanol, Emodin oder Rhein waren nicht nachzuweisen. Der neue Körper wurde Tetrahydromethylchrysophanol genannt.

Tetrahydromethylchrysophanol.

(Tetrahydro-dioxy-dimethylanthrachinon.)

Das Hydrolysat (siehe oben) wurde mit Aether so lange ausgeschüttelt, als derselbe Oxymethylanthrachinone aufnahm. Die ätherische Lösung wurde vom Aether befreit und der Rückstand wiederholt mit Sodalösung behandelt. Die Sodalösung färbte sich anfangs braunrot, wurde aber schließlich farblos. Es bleibt ein rotgelber Körper zurück.

Die Sodaauszüge wurden mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag gewaschen und getrocknet und im Soxhlet mit Toluol extrahiert: Toluol nahm nichts auf. Es war also kein Emodin vorhanden. Ebensowenig nahm Pyridin Rhein auf.

Der in Sodalösung unlösliche rotgelbe Körper wurde gewaschen, getrocknet und aus heißem Benzol umkrystallisiert. Es zeigte sich, daß es, entgegen der Erwartung, Chrysophansäure nicht war, die sonst an dieser Stelle erhalten worden war.

Die Substanz schmolz bei 195—196° und krystallisierte in orangeroten, goldglänzenden Schuppen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

0,1055 gaben 0,2720 CO_2 und 0,0582 H_2O.
0,1132 „ 0,2927 „ „ 0,0615 „
0,1117 „ 0,2865 „ „ 0,0583 „

	Gefunden:			Mittel:	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_4$:
C	70,31	70,51	70,0	70,27	70,58
H	6,19	6,09	6,01	6,09	5,88.

Chrysophansäure ($C_{15}H_{10}O_4$) verlangt:
C 70,86
H 3,94.

Beim Zeisel'schen Versuch liefert die Substanz kein Methoxyl.

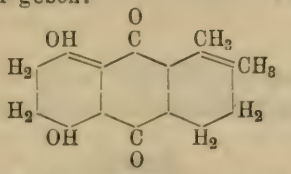
Außer durch die Analysenzahlen unterscheidet sich der Körper von der Chrysophansäure durch seinen Schmelzpunkt, durch seine Farbe und durch die Eigenschaft aus der Benzollösung mit Petroläther ausgefällt zu werden.

Aus der ätherischen Lösung tritt der Körper mit kirschroter Farbe in Natronlauge über.

Er löst sich leicht in Chloroform, Essigäther, Toluol, Benzol, Aether, Aceton, Eisessig und Xylol, schwer in kaltem Methyl- oder Aethylalkohol, besser beim Erwärmen. In verdünnter Kalilauge löst er sich mit purpurroter Farbe, in konzentrierter mit rotvioletter Farbe. In Barytwasser und Sodalösung ist er unlöslich, in Ammoniak löst er sich spurenweise mit roter Farbe.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rotbraun. Von verdünnten Mineralsäuren wird er nicht angegriffen. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit purpurroter Farbe. Diese Lösung wird nach kurzer Zeit gelbrot; setzt man Salpetersäure hinzu, so scheiden sich hellgelbe Flocken aus. Er reduziert Fehling'sche Lösung nicht.

Legt man die Chrysophanolformel zu Grunde, so kann man dem Körper folgende Formel geben:



d. h. ihn als ein Tetrahydromethylchrysophanol betrachten, oder — nichts präjudizierend — als ein Tetrahydro-dioxy-dimethylanthrachinon. Die Formel wird durch die Acetylierung bestätigt.

Acetyltetrahydromethylchrysophanol. Die Acetylierung liefert ein Produkt, daß aus heißem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, feine, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 205° bildet.

Das Acetat ist in Benzol, Aceton, Chloroform, Toluol, Xylol und Essigäther leicht löslich, unlöslich in Petroläther und schwer löslich in Aether. Eisessig, Methyl- und Aethylalkohol lösen in der Wärme leicht. Es ist unlöslich in verdünnter und konzentrierter Natronlauge und Sodalösung. Ammoniak färbt sich damit langsam purpurrot. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit orangeroter Farbe. Verdünnte Mineralsäuren verseifen. Nach dem Erkalten scheidet sich wieder Tetrahydromethylchrysophanol ab. Die alkoholische Lösung wird durch einige Tropfen Chlorkalklösung kirschrot. Die Lösung trübt sich nach einiger Zeit und setzt einen rotgelben Niederschlag ab.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,1239 gaben 0,3060 CO_2 und 0,0638 H_2O.
0,1153 „ 0,2860 „ „ 0,0598 „

	Gefunden:		Mittel:	Berechnet für $C_{16}H_{14}(C_2H_3O)_2O_4$:
C	67,35	67,64	67,44	67,41
H	5,77	5,66	5,71	5,61.

Es ist also ein Diacetat entstanden. Der Körper enthält zwei Hydroxyle.

Immerhin wäre es ja nun möglich gewesen, daß dieser Körper nicht in der Droge vorgebildet gewesen, sondern erst bei der Hydrolyse aus der Chrysophansäure entstanden sei. Ein Versuch zeigte jedoch, daß dies nicht der Fall ist.

Aus Rhapontic dargestellte Chrysophansäure wurde die gleiche Zeit wie bei der Hydrolyse mit 3%iger alkoholischer Kalilauge gekocht,

dann mit Salzsäure gefällt und der gewaschene und getrocknete Niederschlag aus Benzol umkrystallisiert. Der so erhaltene Körper zeigte aber den gleichen Schmelzpunkt wie Chrysophansäure aus Rhapontic, enthielt Methoxyl und gab verbrannt die gleichen Zahlen wie die Chrysophansäure.

0,123 gaben 0,3162 CO_2 und 0,0450 H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_4$:
C 70,72	70,86
H 4,10	3,94.

Die Rhaponticchrysophansäure wird also durch Kochen mit Alkalien nicht in Tetrahydromethylchrysophanol verwandelt. Sie bleibt unverändert.

Resultate.

Wir haben also im österreichischen Rhapontic gefunden:

1. Das Glykosid Rhaponticin, spaltbar in Rhapontigenin und d-Glukose.
2. Chrysophansäure (Chrysophanol) und ihr Methyläther.
3. Tetrahydromethoxychrysophanol.
4. Ein Anthraglukosid, welches bei der Hydrolyse Tetrahydromethylchrysophanol und d-Glukose liefert. Daneben entsteht hierbei Rheumrot und Rheonigrin.

Emodin und Rhein fehlen der Rhapontic.

Rheum Rhaponticum
in Bern kultiviert.

Als Untersuchungsmaterial dienten Wurzeln sicher bestimmter Rhapontic, der 1900 im Berner botanischen Garten kultiviert worden war. Rhapontic bildet kein Rhizom, sondern nur kräftige Wurzeln.

In Arbeit genommen wurden $2^1/_2$ kg getrocknete und gemahlene Wurzel. Die Untersuchung wurde in der gleichen Weise wie bei dem Rhapontic des Handels durchgeführt (s. oben). Die in Bern kultivierten Wurzeln enthalten viel weniger Oxymethylanthrachinone wie die Handelsdroge.

Rhaponticin.

In der gleichen Weise wie oben erhalten, bildete das Rhaponticin bei 231° schmelzende, farblose Prismen. Die Löslichkeit und die Eigenschaften waren dieselben wie beim Rhaponticin aus Handelsdroge beschrieben.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,1046 gaben 0,2310 CO_2 und 0,054 H_2O.
0,1444 „ 0,3174 „ „ 0,0740 „
0,1110 „ 0,2441 „ „ 0,0564 „

	Gefunden:			Mittel:	Berechnet für $C_{21}H_{24}O_9$:
C	60,22	59,94	59,97	60,04	60,00
H	5,79	5,75	5,69	5,74	5,71.

Der Zeisel'sche Versuch ergab:

0,2542 gaben 0,1365 AgJ = 7,07 % OCH_3

Berechnet für $C_{20}H_{21}(OCH_3)O_8$ = 7,38 % OCH_3.

Bei der Hydrolyse wurde Rhapontigenin und Glukose erhalten.

Chrysophansäure.

Die Hauptmasse der freien Oxymethylanthrachinone bestand aus Chrysophansäure, Schmp. 175—176°.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,1172 gaben 0,3044 CO_2 und 0,0434 H_2O.
0,1476 „ 0,3831 „ „ 0,0536 „

	Gefunden:		Mittel:	Berechnet für $C_{15}H_{10}O_4$:
C	70,83	70,78	70,80	70,86
H	4,13	4,07	4,10	3,94.

Der Zeisel'sche Versuch ergab:

0,2 lieferten 0,0344 AgJ
0,2 „ 0,0268 „ } Mittel: 0,0306 AgJ = 2,01 % OCH_3.

Tetrahydromethoxychrysophanol, Emodin und Rhein konnten nicht isoliert werden. Es wurden aus der Sodalösung nur amorphe Substanzen gefällt, die auch bei der summarischen Acetylierung keine krystallisierten Produkte lieferten.

Anthraglukoside sind nur in geringer Menge vorhanden. Krystallisierte Oxymethylanthrachinone konnten bei der Hydrolyse nicht erhalten werden, nur Rheumrot und Rheonigrine. Fehling'sche Lösung wurde nur schwach reduziert.

Rhapontic ist jedenfalls gegenüber dem chinesischen Rhabarber minderwertig, da ihm Emodin und dessen Glykosid fehlt und die Chrysophansäure bei der Abführwirkung erst in zweiter Linie in Betracht kommt[1]).

---

[1]) Ueber die Unterscheidung von Rhapontic und chinesischem Rhabarber, vergl. unsere Mitteilung in Schweiz. Wochenschrift d. Ch. u. Pharm. 43 (1905) 253.

Ueber die Wertbestimmung der Rhabarberdrogen auf kolorimetrischem Wege: Vergl. Tschirch in Vogl's Festschrift 1904 und Pharm. Post 1904, No. 17/19; sowie Schw. Wochenschr. f. Ch. u. Ph. 1904, No. 35.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

189. Ueber titrimetrische Bestimmungen und Trennungen von Cyaniden, Rhodaniden und Chloriden.

Von E. Rupp.

(Eingegangen den 25. VII. 1905.)

I. Cyanide.

Von den argentometrischen Bestimmungsweisen abgesehen, läßt sich das Cyanion rasch und exakt durch direkte Titration mit Jod in mononatriumkarbonathaltiger Lösung quantitativ ermitteln,

$$Cy' + J_2 = JCy + J'.$$

Die Methode krankt an dem Uebelstande, daß die Titration ohne Indikator durchgeführt werden muß, dieweil Jodcyan gleich freiem Jod auf Stärke einwirkt, also Blaufärbung sich einstellt, lange ehe die zur Umsetzung erforderliche Jodmenge in Anwendung gekommen ist. Gefärbte Lösungen sind damit von dieser Titration ausgeschlossen und selbst farblose Lösungen dürfen eine gewisse Konzentration nicht überschreiten, da diesenfalls das Jodcyan den Titrationsgemischen einen Stich ins Gelbliche verleiht, welcher der scharfen Erkennung des Reaktionsendpunktes hinderlich werden kann.

Wie sich nun ergab, läßt sich die Bestimmung von Cyaniden auf jodometrischer Grundlage ohne die Bildung von Jodcyan erreichen, indem selbige mit Jod in ätzalkalischer Lösung zusammengebracht werden, wobei das Cyanion zum Cyansäureion oxydiert wird.

$$2\,NaOH + 2\,J = NaJO + NaJ + H_2O,$$
$$NaJO + Cy' = NaJ + CyO'.$$

Die diesbezüglichen Versuche wurden mit einer Cyankaliumlösung angestellt, welche laut Kontrollbestimmung 3,9227 g KCy im Liter enthielt.

Je 10 ccm dieser Lösung wurden mit 5—20 ccm n-Kalilauge in einer Stöpselflasche gemischt, hierzu unter Umschwenken 25 ccm $^n/_{10}$ Jodlösung gefügt und das strohgelbe, allmählich sich völlig entfärbende Gemisch teils warm, teils kalt verschieden lange Zeiträume sich selbst überlassen. Hernach wurde mit Wasser auf ca. 100 ccm verdünnt, mit verdünnter Salzsäure angesäuert, und das ausgeschiedene Jod mit $^n/_{10}$ Thiosulfat und Stärkelösung als Indikator zurücktitriert.

1 KCy = 1 NaJO = 2 J
65 g „ = 2 J
32,5 „ „ = 1 J = 1 Thslft.
0,00325 „ „ = 1 ccm $^n/_{10}$ Thslft.
0,039227 „ „ = 10 ccm KCy-Lösung = 12,07 ccm „

No.	Angewandte n-KOH-Menge	Reaktionsdauer	$^n/_{10}$ J-Verbrauch
1	5 ccm	10 Minuten kalt	6,10 ccm
2	5 „	½ Stunde „	9,90 „
3	5 „	1 „ „	11,80 „
4	5 „	2 Stunden „	12,04 „
5	5 „	3 „ „	12,08 „
6	5 „	15 „ „	12,10 „
7	5 „	20 „ „	12,10 „
8	10 „	1 Stunde „	11,85 „
9	10 „	2 Stunden „	12,02 „
10	10 „	3 „ „	12,05 „
11	10 „	20 „ „	12,10 „
12	10 „	15 Min. a. Wasserbd.	12,02 „
13	10 „	30 „ „ „	12,06 „
14	10 „	1 Std. „ „	12,09 „
15	20 „	1 Stunde kalt	11,90 „
16	20 „	1½ Stunden „	12,00 „
17	20 „	2 „ „	12,03 „
18	20 „	25 „ „	12,10 „

Wie zu ersehen, ist die Oxydationsgeschwindigkeit innerhalb gewisser Grenzen von der Alkalikonzentration abhängig. Es gelangten die 5 ccm n-Kalilauge enthaltenden Proben langsamer zum Ziele, als jene mit 10 ccm. Eine weitere Steigerung der Oxydationsgeschwindigkeit durch nochmalige Verdoppelung der Kalimenge fand jedoch nicht mehr statt. Während die Reaktionsdauer in der Kälte auf 3 Stunden zu bemessen ist, genügen bei Wasserbadtemperatur ca. 30 Minuten. Eine Ueberschreitung dieser Reaktionsfristen vermag an der Konstanz der Resultate nichts zu ändern.

An Stelle der alkalischen Jodlösung waren auch Versuche mit Bromlauge jener Konzentration angestellt worden, wie sie zur jodometrischen Bestimmung von Ammonsalzen — 17,5 g NaOH auf 10 ccm Brom in 300—500 ccm Wasser — angewendet worden war[1]). Die Rückbestimmung des Hypobromitüberschusses geschah wie die Titerstellung durch Zusatz von Jodkalium + Salzsäure und Messung des

[1]) Arch. 243, 104.

ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat. Die Berechnung ist dieselbe wie oben, 0,00325 g KCy = 1 ccm $^{J}/_{10}$; angewandt 0,1002 g = 30,83 ccm.

Angewandte Bromlauge	Reaktionsdauer mit KCy	$^{J}/_{10}$-Verbrauch
10 ccm	5 Minuten	30,51 ccm = 99,1 %
10 „ + 2 ccm n-KOH	5 „	30,96 „ = 100,2 „
10 „ + 5 „ „	5 „	31,15 „ = 100,95 „
10 „ + 5 „ „	10 „	31,12 „ = 100,9 „.

Die Oxydationsgeschwindigkeit ist hier also eine ganz erheblich größere als bei Anwendung von Jodlauge, was jedoch den praktischen Vorteil der letzteren nicht aufzuheben vermag. Zeitlich war zuerst mit Bromlauge gearbeitet worden. Der positive Ausfall dieser Versuche hatte alsdann den Gedanken nahegelegt, dieses spezielle Reagens zu umgehen und direkt zur $^{n}/_{10}$ Jodlösung zu greifen. Dabei ist zu beachten, daß die Reihenfolge der Agentienzusätze eine ganz bestimmte sein muß. Eine Oxydationswirkung ist nur dann zu verzeichnen, wenn die Jodlösung zur alkalischen Cyanidlösung, oder zu Jod + Cyanid die Lauge gefügt wird. Mischt man jedoch zuvörderst Jodlösung und Lauge und gibt zu dieser fertigen Hypojoditlösung das Cyanid, dann ist so gut wie gar keine Oxydationswirkung zu verzeichnen — es wird nach der Säuerung alles Jod wiedergefunden. Es läßt sich dies wohl nur so erklären, daß die beim direkten Zusammenbringen von Jod und Alkali außerordentlich rasch verlaufende Autoxydation des primär gebildeten Hypojodits zu Jodat bei Gegenwart oxydabler Körper in den Hintergrund gedrängt wird.

Während bei den Cyaniden und den nachfolgend noch beschriebenen Rhodaniden eine verhältnismäßig hohe Alkalikonzentration der Jodlauge die Oxydation befördert, ist bei anderen Körpern, über die später berichtet werden wird, die Hypojoditlösung möglichst frei von ungebundenem Alkali zu halten.

II. Rhodanide.

Eine jodometrische Bestimmungsweise für Rhodanide mit Jod in monokarbonathaltiger Lösung war an anderer Stelle beschrieben worden. Es hat sich nun ergeben, daß auch Rhodanide mit ätzalkalischer Jodlösung bestimmbar sind. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, nur einer halbstündigen Oxydationsdauer zu bedürfen, während dort 3—4 Stunden gewartet werden muß.

Die Oxydation in ätzalkalischer Lösung kombiniert mit einer solchen in bikarbonatalkalischer Lösung, gestattet die Durchführung einer sehr einfachen Bestimmung von Cyaniden und Rhodaniden nebeneinander und weiterhin auch in Gegenwart von Chloriden.

Wie sich bei der Berechnung der Umsetzungsverhältnisse ergab, fällt der Rhodankomplex, mit Jodlauge behandelt, einer oxydativen Aufspaltung anheim, indem der Cyanrest zu einem Cyansäureion das Schwefelatom zu Schwefeltrioxyd bezw. zum Schwefelsäureion oxydiert wird.

Es entfallen daher auf 1 Rhodanion 4 Sauerstoffatome = 4 Mol. Hypojodit = 8 Atome Jod

$$CyS' + 4\,NaJO = CyO' + SO_3 + 4\,NaJ.$$

Zur Ermittelung der für Rhodanide gültigen Versuchsbedingungen diente folgende Versuchsreihe, bei der je 10 ccm einer Lösung, die 1,8672 g KCyS im Liter enthielt, zur Anwendung kam.

1 KCyS = 4 NaJO = 8 J
97 g „ = 8 J
12,125 „ „ = 1 J
1,2125 mg „ = 1 ccm $^{J}/_{10}$.

0,018672 g KCyS = 10 ccm der Rhodanlösung = 15,4 ccm $^{n}/_{10}$ Jod.

No.	Angewandte n-KOH-Menge	Reaktionsdauer	$^{n}/_{10}$ J-Verbrauch (15,4 ccm = 100%)
1	5 ccm	1 Stunde kalt	13,40 ccm
2	5 „	1 „ „	14,10 „
3	5 „	2 Stunden „	14,90 „
4	5 „	2 „ „	15,05 „
5	5 „	3 „ „	15,10 „
6	5 „	3 „ „	15,20 „
7	5 „	4 „ „	15,35 „
8	5 „	5 „ „	15,40 „
9	5 „	6 „ „	15,40 „
10	5 „	15 „ „	15,45 „
11	5 „	20 „ „	15,40 „
12	10 „	2 „ „	15,38 „
13	10 „	2 „ „	15,41 „
14	10 „	3 „ „	15,41 „
15	10 „	3 „ „	15,45 „
16	10 „	20 „ „	15,47 „
17	20 „	2 „ „	15,45 „
18	20 „	3 „ „	15,39 „
19	5 „	30 Minuten heiß	15,35 „
20	10 „	30 „ „	15,39 „
21	10 „	30 „ „	15,42 „
22	10 „	45 „ „	15,40 „
23	10 „	1 Stunde „	15,45 „
24	10 „	1 „ „	15,39 „

Die Erscheinungen entsprachen durchaus denen, welche bei den Cyaniden beobachtet worden waren, sodaß wie dort zu verfahren ist:

Die Rhodanidlösung wird mit Normallauge in dem Maße alkalisch gemacht, daß auf 25 ccm Jod ca. 10—20 ccm Lauge kommen, dann wird die Jodlösung zugegeben, ca. 4 Stunden kalt oder etwa 30 Minuten auf dem Wasserbade stehen gelassen, abgekühlt, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und der Jodüberschuß zurückgemessen.

Mit Bromlauge waren ebenfalls einige Bestimmungen ausgeführt worden, aus denen zu ersehen war, daß sich hiermit die Oxydation binnen $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde auch in der Kälte vollführen läßt. Es waltet naturgemäß auch hier das Verhältnis ob: 1 Cy S' = 4 Na O Br = 8 J.

Es war dabei mit Ammonrhodanid gearbeitet worden, wodurch sich der Jodverbrauch im Sinne der Gleichung

$$2\,NH_4CNS + 11\,NaOBr = 2\,H_2SO_4 + 2\,HOCN + N_2 + H_2O + 11\,NaBr$$
$$2\,NH_4CNS = 11\,NaOBr = 22\,J,$$

$$\frac{2 \cdot 76.18}{220000} = 0{,}0006925\text{ g} = 1\text{ ccm } {}^n/_{10}\,J,$$

erhöht, da zwei Ammoniumionen gleichfalls 3 Moleküle Hypobromit beanspruchen.

10 ccm Bromlauge der schon erwähnten Zusammensetzung wurden unter Umschwenken mit der Rhodanidlösung versetzt, und nach entsprechender Reaktionsfrist der Hypobromitüberschuß durch Zusatz von Salzsäure + Jodkalium und Titration mit Thiosulfat gemessen.

Reaktionsdauer	$^J/_{10}$-Verbrauch		Angewandt
5 Minuten	54,52 ccm		0,04 g = 57,70 ccm
15 „	56,85 „		
30 „	57,00 „	= 98,65 %	
1¼ Stunde	57,05 „	= 98,74 „	
30 Minuten	29,00 „	= 100,50 „	0,02 g = 28,85 ccm.
30 „	28,95 „	= 100,40 „	
45 „	29,05 „	= 100,75 „	
45 „	29,04 „	= 100,60 „	
1½ Stunden	29,30 „	= 101,10 „	

In praxi wird man sich auch hier ausschließlich der alkalischen Jodlösung bedienen. Es muß jedoch an dieser Stelle angefügt werden, daß ebenso wie Bromlauge so auch Jodlauge auf Ammonsalze einwirkt, es hat also die Bestimmbarkeit von Cyaniden und Rhodaniden durch ätzalkalische Jodlösung die Abwesenheit von Ammonsalzen zur Voraussetzung. Ueber die Umsetzungsverhältnisse der letzteren wird später berichtet werden.

III. Cyanide + Rhodanide.

Cyanide[1]) sind in bikarbonatalkalischer Lösung durch Jod quantitativ oxydierbar im Sinne der Gleichung:

$$Cy' + J_2 = JCy + J'.$$

Säuert man das jodkaliumhaltige Oxydationsgemisch an, so wird, wie früher gezeigt wurde, ebensoviel Jod wiederum in Freiheit gesetzt als zuvor gebunden worden. Der Verbrauch ist in diesem Falle also gleich Null.

$$JCy + HJ = J_2 + HCy.$$

Rhodanide, derselben Behandlung unterworfen, erfordern in erster Reaktion 8 Atome Jod zur Oxydation:

$$CyS' + 8J = CyJ + SO_3 + 7J'.$$

In zweiter Reaktion werden wie oben wiederum 2 Atome Jod in Freiheit gesetzt,

$$JCy + HJ = J_2 + HCy,$$

so daß also in saurer Lösung in Summa 6 Atome Jod durch ein Rhodanion verbraucht werden.

Es ist somit aus einem Gemische von $Cy' + CyS'$ das Rhodanid glatt heraustitrierbar in der Weise, daß ein aliquoter Teil des Untersuchungsmaterials mit einem Ueberschusse von Jodlösung und ca. 2 g Mononatriumkarbonat ca. 4 Stunden sich selbst überlassen wird. Hernach säuert man mit Salzsäure vorsichtig an und titriert den Jodüberschuß durch Thiosulfat mit Stärkelösung als Indikator zurück.

Die gebundene Jodmenge wird mit der Maßnahme auf Rhodan umgerechnet, daß 1 $CyS' = 6\,J$ entspricht, 1 ccm $^J/_{10} = 0{,}9666$ mg CyS'.

Versuche: Je 10 ccm $KCy + KCyS$-Lösung wurden mit 50 ccm $^J/_{10}$ in Reaktion versetzt und bei der Rücktitration festgestellt, daß 11,51—11,56, im Mittel also 11,53 ccm $^J/_{10}$ verbraucht worden waren.

Angewandt:	0,018672 g	$KCyS$	= 11,55 ccm $^J/_{10}$ = 100%
	+ 0,03923 „	KCy	= 12,07 „ „
Gefunden:	0,01866 „	$KCyS$	= 99,92%.

Es wird nunmehr mit einem weiteren Substanzteile die Bestimmung von $Cy' + CyS'$ mit Jodlauge derart ausgeführt, daß man mit einem reichlichen Volum von $^n/_{10}$ Jod in Reaktion versetzt, nachdem man zuvor mit einem etwa halb so großen Volum ca. n-Lauge alkalisch gemacht hat. Wie nachfolgende Versuche dartun, betrage die Oxydationsdauer in der Kälte 3—4 Stunden, bei Wasserbadtemperatur ca. 30 bis 35 Minuten. Hernach wird gesäuert und mit Thiolsulfat zurückgemessen.

[1]) Arch. 241, 328.

Versuche: 10 ccm KCy + 10 ccm KCyS + 20 ccm n-KOH + 50 ccm $^{J}/_{10}$.

Reaktionsdauer	$^{n}/_{10}$ J-Verbrauch
1½ Stunden kalt	27,37 ccm
2 „ „	27,41 „
2½ „ „	27,50 „
4½ „ „	27,47 „
15 „ „	27,50 „
30 Minuten heiß	27,50 „
1 Stunde „	27,50 „

Soll-Verbrauch für CyS = 15,40 ccm (1 CyS' = 8 J),
„ „ Cy = 12,07 „ (1 Cy' = 2 J)
27,47 ccm = 100 %
Gefunden: 27,50 „ = 100,1 „.

Berechnung:

Titr. I. Jodverbrauch für CyS' in saurer Lösung = 11,53 ccm (1 CyS' = 6 J),
„ „ „ um ⅓ erhöht = 15,37 „ (1 „ = 8 „),
daher „ „ Cy' = 27,5 −15,37 = 12,13 „
KCy gefunden 100,49 % der angewandten Menge
KCyS „ 99,92 „ „ „ „

Daß die Summenbestimmung von Cy' + CyS auch mit Hilfe von Silbernitratlösung nach Volhard vorgenommen werden kann, indem mit einem Ueberschusse von Silbernitrat gefällt, auf ein bekanntes Volum ergänzt und in aliquotem Filtratteile der Silber-Ueberschuß mit $^{n}/_{10}$ Rhodanlösung zurückgemessen wird, braucht kaum erwähnt zu werden. Unerläßliche Bedingung hierfür bildet jedoch die Abwesenheit von Chlorionen, welche bei der jodometrischen Bestimmung ohne Einfluß sind.

Endlich ist der Summenwert von Cy' + CyS' mit Jod auch noch in mononatriumkarbonathaltiger Lösung bestimmbar, indem die Rücktitration überschüssigen Jods nach 3—4stündiger Einwirkungsdauer direkt, also ohne vorhergehende Säuerung durchgeführt wird.

Die Jodaufnahme-Verhältnisse gestalten sich dabei wie folgt:

$$CyS' + 8J = JCy + SO_3 + 7J'; \quad 1\,CyS' = 8J$$
$$Cy' + J_2 = JCy + J; \quad 1\,Cy' = 2J$$
$$1\,CyS' + 1\,Cy' = 10\,J.$$

Zur Berechnung ist der Rhodanjodwert, welcher bei der Titration in saurer Lösung (1 CyS' = 6 J) erhalten wird, im Verhältnis 6 : 8, also um ein Drittel zu erhöhen und vom Summenjodwerte Cy' + CyS' zu subtrahieren, um die auf Cy' entfallende Jodmenge festzustellen.

Versuche: Es wurden in mehreren Proben je 5 ccm Rhodan- und 2 ccm Cyanidlösung nebst 50 ccm Wasser mit ca. 2 g Natriumbikarbonat und 50 ccm $^{n}/_{10}$ Jodlösung 3 Stunden stehen gelassen.

Die der Ermittelung des Summenwertes $Cy' + Cy'S$ dienenden Proben wurden alsdann direkt mit $^n/_{10}$ Thiosulfat titriert, während die zur Ermittelung der Einzelkomponente CyS' bestimmten Proben vor der Titration mit ca. 10 ccm 25%iger Salzsäure angesäuert wurden. Der Anwendung von Stärkelösung als Indikator steht in letzterem Falle nichts im Wege.

Jodverbrauch	
in Bikarbonatlösung	in saurer Lösung
für $Cy' + CyS' = 10\,J$:	für $CyS' = 6\,J$:
39,64 ccm	12,20 ccm
39,68 „	12,19 „
39,70 „	12,20 „
Mittel: 39,67 ccm	12,20 ccm.

Angewandt:	Gefunden:
KCy in Jodwert 23,5 ccm = 100%	23,4 ccm = 99,60%
KCyS „ „ 12,2 „ = 100 „	12,2 „ = 100 „.

Vorzuziehen ist in jeder Beziehung die Summenbestimmung aus ätzalkalischer Lösung, da die Titration in Bikarbonatlösung infolge Gegenwart von Jodcyan ohne Indikator durchgeführt werden muß und dadurch an Schärfe verliert, abgesehen von der Möglichkeit einer leichten Jodbindung durch Bikarbonat.

In einer weiteren Versuchsreihe war versucht worden, die Bestimmungen von $Cy' + CyS'$ einerseits und CyS' andererseits in derselben Titrationsprobe durchzuführen, indem zunächst mit Jod + Bikarbonat oxydiert und der Jodüberschuß zurückgemessen wurde. Hierauf war angesäuert und die nunmehr ausgeschiedene Jodmenge abermals mit Thiosulfat — jetzt bei Anwendung von Stärkelösung — titriert worden. Der letzterhaltene Titrationswert entspricht dem aus Jodcyan nach der Gleichung:

$$2\,JCy + 2\,HJ = J_4 + 2\,HCy$$

abgespaltenen Jod.

Aus den Jodwerten der zwei von einander unabhängigen Gleichungen

$$1\,Cy' + 1\,CyS' = 10\,J \text{ und}$$
$$1\,Cy' + 1\,CyS' = 2\,JCy = 4\,J$$

sind die Einzelkomponenten berechenbar. Der hierbei erreichbare Genauigkeitsgrad steht um 1—3% hinter dem zweier Einzeltitrationen zurück, sodaß auf diese Arbeitsweise nicht weiter eingegangen werden soll.

Endlich ist noch zu erwähnen, daß in Lösungen, die weder freies Alkali noch freie Säure enthalten und farblos sind, bei richtiger Wahl der Jodwasserstoffneutralisatoren sowohl das Rhodanid, wie auch das Cyanid für sich heraustitriert werden kann.

Behufs Ermittelung des Rhodanids wird, wie stets, mit Jod + Bikarbonat oxydiert, gesäuert und der Jodüberschuß zurückgemessen.

In Bezug auf das Cyanid hatte sich ergeben, daß dieses nicht nur in Gegenwart von Mononatriumkarbonat, sondern auch bei Anwendung einer größeren Menge von Natriumacetat oder Natriumkaliumtartrat direkt mit $^n/_{10}$ Jod titrierbar ist.

Die Oxydationsgeschwindigkeit des Rhodanions ist bei Verwendung dieser Neutralisatoren eine so geringe, daß die nach vollendeter Cyanidumsetzung

$$Cy' + 2\,J = JCy + J'$$

durch einen Tropfen überschüssiger Jodlösung hervorgebrachte Gelbtönung der Flüssigkeit mit Sicherheit erkennbar ist.

Versuche: 10 ccm Cyanidlösung = 15,32 ccm $^J/_{10}$ gemischt mit 20 ccm Rhodanidlösung = 28,1 ccm $^J/_{10}$ wurden mit 5 g Natriumacetat bezw. Natriumkaliumtartrat versetzt und mit $^n/_{10}$ Jod auf eben eintretende Gelbfärbung titriert. Dabei wurden an Jodlösung verbraucht

15,28 ccm = 99,74 %
15,25 „ = 99,55 „
15,25 „ = 99,55 „
15,26 „ = 99,61 „.

Den ebenso zusammengesetzten Titrationsgemischen wurde vor dem Jodzusatze wenig Weinsäure oder Essigsäure zugesetzt um zu konstatieren, ob durch jene Neutralisatoren etwa auch stärkere Säuren unschädlich gemacht werden könnten. Hierbei ergab sich jedoch, daß auch diese schwach dissoziierten Säuren hinlänglich rasch auf Jodcyan einwirken um den Jodverbrauch merkbar herabzudrücken und den Reaktionsendpunkt diffus zu machen.

IV. Cyanide + Rhodanide + Chloride.

Da die jodometrische Bestimmung von Cyan- und Rhodanwasserstoff durch die Gegenwart von Chloriden in keiner Weise beeinträchtigt wird, so läßt sich eine Bestimmung dieser drei Ionenarten in Mischungen leicht dadurch erreichen, daß in einem Lösungsteile des Untersuchungsmateriales die Summe aller drei Verbindungen mit Silberlösung in einem weiteren Materialteile auf jodometrischem Wege Cyanid nebst Rhodanid und in einer letzten Titration das Rhodanid ermittelt wird.

a) $Cy' + CyS' + Cl'$: Ein aliquoter Lösungsteil des zu untersuchenden Gemisches wird im 100—200 ccm-Maßkolben mit einer bekannten, im Ueberschuß vorhandenen Menge $^n/_{10}$ Silberlösung zusammengebracht und mit Wasser aufs Volumen ergänzt. Nach der Durchmischung wird filtriert, eine bestimmte Filtratmenge stark mit Salpetersäure angesäuert und nach Zusatz von ca. 5 ccm Eisenalaunlösung (1 : 10) mit $^n/_{10}$ Rhodanlösung der Silberüberschuß zurückgemessen.

Angewandt: 5 ccm KCy-Lösung = 11,68 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$
5 „ KCyS- „ = 5 „ „ „
5 „ NaCl- „ = 5 „ „ „

Berechneter Summenverbrauch 21,68 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$
Gefundener „ 21,65—21,69 „ „ „
bei Anwendung von 50 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$ und Ergänzung auf 100 ccm.

b) Cy′ + CyS′: In der Reihenfolge Kalilauge + Jod wird ein aliquoter Lösungsteil mit einem reichlich bemessenen Volum $^n/_{10}$ Jod und einem etwa halb so großen Volum n-Lauge ca. 3—4 Stunden kalt oder 30—40 Minuten bei Wasserbadtemperatur behandelt, hernach gesäuert und zurücktitriert.

Angewandt: 5 ccm obiger Mischung + 25 ccm n-KOH + 50 ccm $^J/_{10}$.
Berechneter Summenverbrauch 21,12 ccm $^J/_{10}$
Gefundener „ 21,1 „ „.

c) CyS′: Mit Jod + Bikarbonat. Nach 3 Stunden Rücktitration mit vorangehender Säuerung.

Angewandt: 5 ccm obiger Mischlösung = 10 ccm $^J/_{10}$ (bei 1 CyS′ = 6 J). Jodverbrauch 10,02 ccm.

Berechnung:

CyS′ —Jodverbrauch auf 1 CyS′ = 8 J berechnet = 13,34 ccm, also Jodverbrauch für Cy′ (21,1 —13,34) = 7,76 ccm.

$$13{,}34 \text{ ccm } ^J/_{10} \text{ für CyS}' = 8\,J = \frac{13.34}{8} = 1{,}663 \text{ ccm } ^n/_{10}\ AgNO_3$$

$$7{,}76 \text{ „ „ „ Cy}' = 2\,J = \frac{7{,}76}{2} = 3{,}88 \text{ „ „ „}$$

für 5 ccm der Mischlösung, folglich für 15 ccm
= 4,99 ccm $AgNO_3$ durch CyS′ verbraucht
= 11,64 „ „ „ Cy′ „
21,67 — (11,64 + 4,99) = 5,04 „ „ „ Cl′ „

Angewandt:		Gebraucht:	
5 ccm KCy-Lösung	= 11,68 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$	11,64 ccm	= 99,5 %
5 „ KCyS- „	= 5 „ „ „	4,99 „	= 99,8 „
5 „ NaCl- „	= 5 „ „ „	5,04 „	= 100,8 „

Trotz dreier von einander abhängiger Titrationen ist eine innerhalb 1 % liegende Genauigkeit mit Leichtigkeit erreichbar, da der Genauigkeitsgrad der einzelnen Bestimmungsweisen ein sehr hoher ist.

Zum Schlusse soll noch darauf hingewiesen werden, daß bei oxydimetrischen Bestimmungen mit alkalischer Jodlösung stets für einen reichlichen Jodüberschuß Sorge zu tragen ist, damit die Oxydationsfristen nicht unnötig lange ausgedehnt werden müssen.

Die mit den Herren Rößler und Hartmann begonnenen Versuche werden durch Herrn Horn fortgesetzt.

190. Ueber eine Gehaltsbestimmung des offizinellen Quecksilbercyanids.

Von E. Rupp.

(Eingegangen den 25. VII. 1905.)

Ehedem war über eine Bestimmung des Mercuricyanids berichtet worden[1]), welche auf der Berechnung des Mittelwertes der beiden Direkttitrationen $J + NaHCO_3 + HgCy_2$ und $HgCy_2 + NaHCO_3 + J$ beruht.

In noch einfacherer, dabei höchst scharfer Weise läßt sich der Wirkungswert dieses offizinellen Präparates durch Oxydation des Cyanions zum Cyansäureion mit alkalischer Jodlösung feststellen.

Die einzuschlagenden Versuchsverhältnisse ergaben sich aus folgenden Proben, bei denen die Cyanidlösung teils kalt teils warm mit Jodlauge behandelt wurde. Nach verschieden langen Zeiträumen wurde angesäuert und der Jodüberschuß zurückgemessen.

Berechnung:

$$4J + 4NaOH = 2NaJO + 2NaJ$$
$$HgCy_2 + 2NaJO = Na_2HgJ_4 + 2NaCyO$$
$$HgCy_2 = 4J$$
$$63{,}02\ g\ \text{„} = 1\ J$$
$$0{,}006302\ g\ \text{„} = 1\ ccm\ {}^{J}/_{10}$$

$HgCy_2$ angewandt	Alkalisiert mit n-KOH	Oxydationsdauer mit 25 ccm $^{J}/_{10}$	$^{J}/_{10}$-Verbrauch
0,0617 g	20 ccm	¼ Stunde heiß	9,75 ccm = 99,82 %
0,0617 „	20 „	½ „ „	9,80 „ = 100,01 „
0,0617 „	20 „	½ „ kalt	9,73 „ = 99,80 „
0,0617 „	20 „	¾ „ „	9,75 „ = 99,82 „
0,0617 „	20 „	1 „ „	9,83 „ = 100,40 „
0,0617 „	20 „	3 Stunden „	9,81 „ = 100,03 „
0,0617 „	20 „	17 „ „	9,82 „ = 100,04 „
0,0617 „	10 „	1 Stunde „	9,79 „ = 100,00 „
0,0617 „	10 „	17 Stunden „	9,76 „ = 99,83 „
0,1012 „	10 „	½ Stunde heiß	16,15 „ = 100,55 „
0,1012 „	10 „	1 „ kalt	16,02 „ = 99,72 „
0,1012 „	10 „	6 Stunden „	16,15 „ = 100,55 „

Berechneter $^{n}/_{10}$ J-Verbrauch für 0,0617 g $HgCy_2$ = 9,79 ccm.
„ „ „ „ 0,1012 „ „ = 16,06 „

[1]) Arch. 241, 328.

Den Ergebnissen angemessen wird zweckentsprechend in folgender Weise verfahren:

Man löst 1 g des Präparates in Wasser zu 100 ccm auf und verbringt hiervon 10 ccm mit etwas Wasser und 10—20 ccm N.-Kalilauge bezw. 5 ccm der offizinellen Kalilauge in ein 200 ccm-Glasstöpselglas. Nun gibt man unter Umschwenken 25 ccm $^n/_{10}$ Jod hinzu und läßt die vollkommen klare, anfänglich gelbliche schließlich farblose Flüssigkeit ca. 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur oder 20 bis 30 Minuten im Wasserbade stehen. Hierauf verdünnt man mit Wasser auf ungefähr 100 ccm, säuert mit verdünnter Salzsäure (10—20 ccm) an und titriert nach 1—2 Minuten das ausgeschiedene Jod mit oder ohne Anwendung von Stärkelösung als Indikator zurück.

Da der theoretische $^n/_{10}$ J-Verbrauch für 0,1 g $HgCy_2$ sich auf 15,87 ccm beläuft, so sind zur Rücktitration des angewendeten Halogenüberschusses 9,13 ccm $^n/_{10}$ Thiosulfat erforderlich, eine Menge, die pro praxi auf etwa 9,3—9,1 ccm = 99—100% $HgCy_2$ festzulegen wäre.

Daß die richtige Reihenfolge der Reagentienzusätze zwecks Erzielung einer glatten Oxydation eingehalten werden muß, war in vorhergehender Abhandlung hervorgehoben worden.

Hier mag angefügt werden, daß auf diesen Punkt bei Beschreibung der Gehaltsbestimmung von Chloralhydrat[1]) mit ätzalkalischer Jodlösung nicht besonders hingewiesen worden war. Es muß dort die erforderliche Laugenmenge zur Mischung aus Jod- und Chlorallösung gegeben werden, andernfalls tritt keine Oxydation ein.

An Stelle von alkalischer Jodlösung kann auch Bromlauge angewendet werden. Die Oxydationsgeschwindigkeit ist dabei eine wesentlich größere; diesem Vorteile steht jedoch der Umstand gegenüber, daß die alkalische Bromlösung ein speziell zu bereitendes Reagens darstellt.

Bei einer der ausgeführten Versuchsreihen wurden 5 ccm Hypobromitlösung genau ermittelten Thiosulfatwertes (betr. Bereitung und Titerstellung cfr. Archiv 243, 104) mit einer gleichen Volummenge n-Kalilauge alkalisiert, die Lösung von 0,10244 g $HgCy_2$ hinzugebracht, nach 5—10 Minuten 1—2 g Jodkalium zugesetzt, hernach mit Salzsäure angesäuert und das ausgeschiedene Jod zurücktitriert.

Reaktionsdauer	Titrationswert	Berechneter Verbrauch
5 Minuten	16,23 ccm	16,23 ccm
5 „	16,13 „	16,23 „
5 „	16,23 „	16,23 „
10 „	16,26 „	16,23 „
10 „	16,19 „	16,23 „

[1]) Arch. 241, 326.

Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institute der Herzoglichen technischen Hochschule zu Braunschweig.

Beiträge zur Kenntnis der Angosturabasen.

Von H. Beckurts und G. Frerichs.

In der Angosturarinde sind bereits im Jahre 1883 von Körner und Boehringer zwei Alkaloide entdeckt und mit dem Namen Cusparin und Galipin bezeichnet worden. Für das Cusparin war die Formel $C_{19}H_{17}NO_3$, für das Galipin die Formel $C_{20}H_{21}NO_3$ ermittelt worden. Eine weitere Untersuchung wurde von Beckurts in Gemeinschaft mit P. Nehring[1]) ausgeführt. Es wurde von diesen festgestellt, daß dem Cusparin die Formel $C_{20}H_{19}NO_3$ statt $C_{19}H_{17}NO_3$ zukommt, während die von Körner und Boehringer für das Galipin aufgestellte Formel bestätigt werden konnte. Der Schmelzpunkt des Cusparins liegt bei 90°, die des Galipins bei 115,5°. Außer diesen Basen wurden von Beckurts und Nehring noch zwei weitere Alkaloide in der Angosturarinde gefunden, nämlich das bei 79° schmelzende Cusparidin von der Formel $C_{19}H_{17}NO_3$ und das Galipidin, welches bei 111° schmilzt und die Formel $C_{19}H_{19}NO_3$ besitzt. Außer diesen vier gut krystallisierenden Basen wurde stets eine größere Menge amorpher Massen von Alkaloidcharakter erhalten, welche aber nicht in krystallinischen Zustand übergeführt werden konnten und deshalb einer eingehenden Untersuchung große Schwierigkeiten bereiteten.

Mit nicht unerheblichen Schwierigkeiten war seither auch die Trennung der krystallisierenden Basen von den amorphen und die Trennung der vier krystallisierenden Basen von einander verbunden, während die Isolierung der Gesamtmenge der Alkaloide aus der Rinde sehr einfach ist. Die Rinde wird mit Aether perkoliert, und der ätherische Auszug mit salzsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt. Aus der salzsauren Lösung oder vielmehr aus dem Krystallbrei der schwerlöslichen salzsauren Salze erhält man auf Zusatz von Ammoniak die Basen als harzige Massen.

Unsere neueren Versuche haben nun ergeben, daß sich die vier krystallisierenden Basen von den amorphen Basen sehr glatt auf Grund ihres Verhaltens zu Säuren trennen lassen. Die vier krystallisierten

---

[1]) Vergl. d. Zeitschr. 1891, 591.

Alkaloide besitzen nämlich einen stärker ausgeprägten basischen Charakter als die amorphen Basen. Die letzteren verbinden sich nur mit starken Mineralsäuren, z. B. Salzsäure, nicht aber mit organischen Säuren, z. B. Essigsäure oder Weinsäure, während die vier krystallinischen Basen auch mit organischen Säuren krystallinische Salze bilden, welche sich allerdings schon beim Erhitzen mit Wasser in freie Base und freie Säure zerlegen, eine Eigenschaft, welche den Salzen mit anorganischen Säuren nicht zukommt. Erhitzt man eine in der Kälte klare Lösung von Cusparin in Essigsäure oder Weinsäure, so trübt sie sich unter Abscheidung öliger Tropfen von Cusparin. Bei gewöhnlicher Temperatur sind die Lösungen der Salze aber beständig.

Auf dieses verschiedene Verhalten der Alkaloide gegen Säuren läßt sich ein Verfahren gründen, welches eine vollständige Trennung der vier krystallisierten Alkaloide von den amorphen Basen ermöglicht. Man schüttelt den ätherischen Auszug der Rinde mit einer wässerigen Weinsäurelösung, welche nur die krystallinischen Alkaloide aufnimmt, während die amorphen Basen in der ätherischen Lösung verbleiben. Zweckmäßig schüttelt man den ätherischen Auszug mit dem zwanzigsten Teil einer 20%igen Weinsäurelösung kräftig durch, gießt nach dem Absetzen des entstandenen gelben Krystallbreies die ätherische Flüssigkeit ab und verwendet dieselbe zur weiteren Perkolation, während man den weinsauren Krystallbrei mit neuen Mengen des ätherischen Auszuges schüttelt, bis der Krystallbrei schließlich so konsistent geworden ist, daß er sich mit dem ätherischen Auszuge nicht mehr gut durchschütteln läßt. Die Verarbeitung des weinsauren Alkaloidgemisches geschieht in folgender Weise: Man spült den Krystallbrei mit etwas reinem Aether ab und verrührt ihn in einer Porzellanschale, ohne den noch anhaftenden Aether wieder zu verdunsten, mit Ammoniak. Hierbei scheiden sich die Alkaloide mit dem noch anhaftenden Aether als dünnflüssiges Oel auf der Oberfläche der wässerigen Flüssigkeit ab. Bei langsamer Verdunstung des Aethers aus der auf der wässerigen Lösung schwimmenden Oelschicht senkt sich dieselbe, weil sie allmählich schwerer wird, zu Boden und verwandelt sich nach kurzer Zeit in einen festen krystallinischen Kuchen. Wenn man vor dem Zusatz der Ammoniakflüssigkeit den Aether aus dem Krystallbrei des weinsauren Salzes völlig verjagt, so erhält man auf Zusatz von Ammoniak eine zähe harzige Abscheidung, welche leicht noch Klümpchen des weinsauren Salzes einschließt und einer vollständigen Zerlegung der Salze durch das Ammoniak Schwierigkeiten bereitet.

Die Hauptmenge der sich ausscheidenden Alkaloide besteht aus Cusparin und Galipidin, während Cusparidin und Galipin nur in geringer Menge vorhanden sind.

Aus dem Basengemisch läßt sich der größte Teil des Cusparins relativ leicht isolieren, wenn man das Gemisch in Alkohol löst und die Lösung längere Zeit der Ruhe überläßt. Es krystallisiert fast reines Cusparin aus, welches sich durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol oder aus Ligroin leicht reinigen läßt. Einen weiteren Anteil Cusparin erhält man, wenn man zu der alkoholischen Mutterlauge eine kleine Menge Wasser fügt und wiederum längere Zeit stehen läßt. Auf weiteren Zusatz von Wasser zu den jetzt sich ergebenden Mutterlaugen erhält man ein Gemisch sämtlicher vier Basen, aus welchen nur auf umständlichen Wege durch fraktionierte Krystallisation aus Ligroin oder durch fraktionierte Krystallisation der schwefelsauren Salze die einzelnen Alkaloide gewonnen werden können.

Die Hauptmenge des Galipidins bleibt in der ursprünglichen Lösung, aus der das Cusparin und das Gemisch der vier Basen durch Krystallisation gewonnen ist, gelöst und kann leicht frei von anderen Basen gewonnen werden, wenn man die alkoholisch-wässerige Lösung mit Schwefelsäure ansäuert und dann mit rauchender Salzsäure im großen Ueberschuß versetzt. Es scheidet sich dabei ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher aus den saueren Salzen des Galipidins besteht und durch Zerlegung mit Ammoniak die freie Base liefert, welche durch Umkrystallisieren aus Ligroin leicht rein erhalten werden kann.

Aus dem Gemische der wässerigen Alkaloidsalzlösungen vermochte A. Lachwitz auch eine Trennung der einzelnen Alkaloide in der Weise zu bewirken, daß er die sauren schwefelsauren Alkaloidsalzlösungen mit einer Natriumsulfatlösung fraktioniert ausfällte. Dabei fällt zunächst ein intensiv gelb gefärbtes, im wesentlichen aus Galipinsulfat bestehendes Salz aus, darauf fallen weniger intensiv gelb gefärbte Salze aus, welche neben geringen Mengen Galipinsulfat, Sulfate des Cusparins und Cusparidins enthalten, während aus den Mutterlaugen durch Natriumsulfat zunächst reines Cusparinsulfat gefällt wird und in den letzten Laugen Galipidinsulfat verbleibt, welches aus denselben durch überschüssige Salzsäure als saures Salz krystallinisch ausgeschieden wird.

Bei der Isolierung der Alkaloide aus den Salzen durch Zerlegen derselben mit Ammoniakflüssigkeit und Ausschütteln mit Aether wurden neben den vorhin genannten vier ätherlöslichen Basen noch eine in Aether unlösliche Base in sehr kleiner Menge isoliert. Dieselbe krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei 160° schmelzen. Wegen Mangel an Material konnte diese Base bisher noch nicht näher untersucht werden.

Das amorphe Basengemisch bleibt in dem ätherischen Auszuge der Rinde nach dem Ausschütteln derselben mit Weinsäure oder

Essigsäure quantitativ zurück, weil diese Basen nicht im stande sind, mit organischen Säuren Salze zu bilden. Zur Isolierung dieser Basen wird der mit wässeriger Weinsäurelösung ausgeschüttelte ätherische Auszug mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Aus der salzsauren Lösung scheiden sich die Alkaloide auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit als dickflüssiges Oel ab. Es gelang aus diesem amorphen Basengemisch noch ein krystallisierendes Alkaloid zu isolieren. Dasselbe wurde durch Ausziehen der öligen Basen mit leicht siedendem Petroleumäther und Verdunsten der abfiltrierten Petrolätherlösung in farblosen Nadeln erhalten, nachdem zuvor von sich abscheidenden öligen Basen der Petrolätherauszug durch Abgießen entfernt war. Noch leichter gelingt die Reindarstellung durch vorsichtiges Ausfällen der Lösung der amorphen Basen in Ligroin mit einer Lösung von Pikrinsäure in Ligroin. Dabei werden zuerst die amorphen Alkaloide als Pikrate ausgefällt, wobei die krystallisierbare Base, welche noch geringere basische Eigenschaften, als die amorphen Basen besitzt, in Lösung bleibt. Durch Verdunsten des Ligroins wurde diese reine Base in langen, farblosen Nadeln erhalten. Dieselbe erhält man auch durch Ausschütteln des amorphen Basengemisches mit niedrig siedendem, kaltem Petroleumäther, welcher die Base, solange sie amorph ist, leicht löst, während von den wirklich amorphen Basen nur sehr wenig gelöst wird.

Dies neue Angosturaalkaloid bezeichnen wir mit dem Namen Cuspareïn. Dasselbe bildet weiße, bei 54° schmelzende Nadeln und entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel $C_{34}H_{36}N_2O_5$. Gegenüber den krystallinischen Angosturabasen zeigt es ein merkwürdiges Verhalten. Es ist nicht mehr im stande mit Säuren Salze zu bilden. Zwar löst sich das Cuspareïn in 10%iger Salzsäure auf, aber es läßt sich dieser Lösung durch öfteres Schütteln mit Aether vollkommen entziehen. Beim Verdunsten der salzsauren Lösung bleibt auch keine Verbindung des Alkaloids mit der Salzsäure zurück, sondern die Säure verflüchtigt sich und das freie Alkaloid bleibt als firnisartige Masse zurück.

Gegenüber hohen Temperaturen zeigt das Cuspareïn eine außerordentliche Beständigkeit. Dasselbe ist ohne Druckverminderung fast unzersetzt flüchtig und zwar bei einer Temperatur von etwa 300°.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten des Cuspareïns gegen oxydierende Agentien. Löst man das Alkaloid in verdünnter Schwefelsäure und fügt etwas Eisenchlorid, Kaliumpermanganat, Kaliumdichromat oder andere oxydierende Agentien hinzu, so entsteht eine tiefrot gefärbte Flüssigkeit, welche sich allmählich trübt und einen roten, teerartigen Farbstoff abscheidet. Schon durch sehr verdünnte Salpetersäure erfolgt die Oxydation des Cuspareïns, äußerlich

kenntlich dadurch, daß eine schwefelsaure Lösung des Alkaloids durch Zusatz verdünnter Salpetersäure rot gefärbt wird.

Die amorphen Basen bilden ein ziemlich dünnflüssiges Oel. Ob dieselben ein einheitliches chemisches Individuum oder ein Gemisch verschiedener Alkaloide darstellen, konnte bisher nicht entschieden werden. Krystallinische Salze zu erhalten, war nicht möglich. Mit dem Cuspareïn gemeinsam haben dieselben die Eigenschaft unzersetzt zu destillieren. Jedoch war eine Trennung durch fraktionierte Destillation bisher nicht möglich. Die basischen Eigenschaften sind anscheinend etwas stärker, wie die des Cuspareïns. Erhitzt man eine Lösung der öligen Basen in verdünnter Salzsäure, so entweicht zunächst alle Säure und schließlich bleibt das freie Alkaloid zurück, welches bei weiterem Erhitzen unzersetzt überdestilliert. Die chemische Zusammensetzung entspricht etwa derjenigen des Cuspareïns. Bei Einwirkung von Oxydationsmitteln, z. B. verdünnter Salpetersäure, wird ebenfalls ein roter Farbstoff gebildet.

I. Cusparin: $C_{20}H_{19}NO_3$.

Die Base ist nur schwer in ganz reinem Zustande zu isolieren. Dieselbe darf erst dann als rein angesehen werden, wenn sie bei 90° schmilzt und mit Säuren farblose Salze liefert. Der richtige Schmelzpunkt allein liefert noch keine Garantie der Reinheit, da einem bei 90° schmelzenden Alkaloide noch schwer zu entfernende sehr kleine Mengen Galipin beigemengt sein können, welche sich durch schwache Gelbfärbung beim Uebergießen des Cusparins mit Säuren zu erkennen geben. Das reine Cusparin bildet feine federförmig oder sternartig vereinigte Nadeln, aus verdünnten Lösungen in Ligroin auch zu kompakten, warzenförmigen Aggregaten vereinigte Nadeln. Die Analysen lieferten Werte, welche zu der schon früher angenommenen Formel $C_{20}H_{19}NO_3$ gut passen. Sie ist, wie aus dem früher schon geschilderten Verhalten zu Methyljodid hervorgeht, eine tertiäre Base und enthält nach der Methode von Zeisel bestimmt eine Methoxylgruppe im Molekül.

Außer dem Cusparinhydrochlorid, $C_{20}H_{19}NO_3HCl + 3H_2O$, dem Cusparinhydrobromid, $C_{20}H_{19}NO_3 \cdot HBr$ und Cusparinsulfat $(C_{20}H_{19}NO_3)_2H_2SO_4 + 7H_2O$ (vergl. d. Ztschr. 1895, 412) wurden noch dargestellt:

Salpetersaures Cusparin: $C_{20}H_{19}NO_3 \cdot HNO_3 + 1{,}5\,H_2O$.

Dasselbe wurde durch Neutralisation einer alkoholischen Cusparinlösung mit verdünnter Salpetersäure und Umkrystallisieren des er-

haltenen Krystallmehls aus Wasser dargestellt. Es bildet gelbliche, mikroskopisch kleine, rechteckige Tafeln, welche an der Luft sich bald dunkler färben.

0,1522 g Substanz gaben 0,3276 g CO_2 = 0,08934 g C = 58,7% C und 0,0704 g H_2O = 0,00822 g H = 5,1% H.

0,1944 g Substanz verloren bei 110° 0,0124 g H_2O = 6,4% H_2O.

0,1514 „ „ „ „ 110° 0,0088 „ „ = 5,8 „ „.

Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_3HNO_3 1\frac{1}{2} H_2O$:		Gefunden:		
		1.	2.	3.
C	= 58,4 %	58,7%	—	—
H	= 5,6 „	5,1 „	—	—
H_2O	= 6,56 „	—	6,4%	5,8%

Dichromsaures Cusparin: $(C_{20}H_{19}NO_3)_2H_2Cr_2O_7$.

Cusparin wurde in warmer verdünnter Essigsäure gelöst, und die Lösung mit überschüssiger Kaliumdichromatlösung versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde gesammelt, mit Wasser nachgewaschen und durch Pressen zwischen Tonplatten von der anhaftenden Mutterlauge befreit und aus Wasser umkrystallisiert. Das Salz bildet goldgelbe, rechteckige Blättchen, die am Lichte sich bald braun färben.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurden 0,4010 g Substanz 13 Tage an einem dunklen Orte über Schwefelsäure aufbewahrt, es trat kein Gewichtsverlust ein. Zur Analyse des Salzes wurde das Salz in Wasser gelöst, unter Zusatz von Alkohol mit Salzsäure die Chromsäure zu Chromoxyd reduziert. In dem Filtrat von dem sich ausscheidenden salzsauren Cusparin wurde das Chrom mit Ammoniak gefällt.

0,4010 g Substanz gaben 0,0758 g Cr_2O_3 = 12,9% Cr.

Berechnet für $(C_{20}H_{19}NO_3)_2N_2Cr_2O_7$:	Gefunden:
Cr = 12,1%	12,9%.

Essigsaures Cusparin.

Dieses Salz ist charakterisiert durch seine außerordentlich leichte Löslichkeit und dadurch, daß es sich unter Abgabe von Essigsäure leicht wieder in seine Komponenten spaltet. Fein zerriebenes Cusparin wurde in wenig Wasser suspendiert und in der Wärme in verdünnter Essigsäure gelöst. Da eine Krystallabscheidung nicht eintrat, wurde die Flüssigkeit auf ein geringes Volumen eingedampft und sich selbst überlassen. Erst nach fast völligem, freiwilligem Verdunsten des Lösungsmittels schied die Flüssigkeit ein strahlig, krystallinisches Produkt ab. Dieses wurde an der Luft getrocknet und ein Teil zur Wasserbestimmung über Schwefelsäure gestellt.

Analysen:

0,2560 g Substanz verloren bei ca. achttägigem Stehen über Schwefelsäure 0,0520 g an Gewicht.

0,2042 g über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0,5566 g CO_2 = 0,1518 g C = 74,33% C und 0,0932 g H_2O = 0,01035 g H_2 = 5,1% H.

Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_3$:	Gefunden:
C = 74,76%	74,33%
H = 5,9 „	5,1 „.

Es lag somit fast reines Alkaloid vor, indem die Essigsäure bei der Aufbewahrung über Schwefelsäure vollkommen abgespalten wurde.

Einwirkung von Brom auf Cusparin in wässeriger Lösung.

(Nach Versuchen von A. Lachwitz.)

Monobromcusparin: $C_{20}H_{18}BrNO_3$.

5 g Cusparin wurden unter Zusatz von Salzsäure in heißem Wasser gelöst und die Lösung mit soviel Wasser verdünnt, daß dieselbe beim Erkalten klar blieb, wozu bei der schweren Löslichkeit des Cusparinhydrochlorids reichliche Mengen desselben erforderlich sind. In die kalte Lösung wurde unter Umrühren mit einem Rührapparat eine gesättigte wässerige Lösung, welche 2,5 g Brom enthielt, eingetragen. Die klare Lösung wurde mit Ammoniakflüssigkeit bis zur alkalischen Reaktion versetzt, der entstandene, schwach violett gefärbte Niederschlag abfiltriert, ausgewaschen und auf der Tonplatte getrocknet. Der trockene Niederschlag wurde aus Petroleumäther oder Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Es wurden derbe, gut ausgebildete monokline, weiße Säulen erhalten, welche bei 91° schmolzen und leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, weniger leicht in Petroleumäther löslich waren.

0,2500 g Substanz gaben 0,1210 g AgBr = 20,59% Br.
0,234 „ „ „ 0,1112 „ „ = 20,2 „ „.
Die Formel $C_{20}H_{18}BrNO_3$ verlangt 20% Br.

Salzsaures Monobromcusparin: $C_{20}H_{18}BrNO_3 \cdot HCl$.

Monobromcusparin wurde unter heißem Wasser mit Salzsäure neutralisiert. Aus der filtrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten eine weiße, voluminöse, krystallinische Masse aus, welche nach dem Trocknen ein weißes, leichtes, aus mikroskopisch kleinen weißen Nadeln bestehendes Pulver darstellt. Das Salz verlor beim Erwärmen im Luftbade auf 105° kein Krystallwasser.

0,1393 g Substanz gaben 0,045 g AgCl = 7,93% Chlor.
Die Formel $C_{20}H_{18}BrNO_3HCl$ verlangt 8,22% Chlor.

Platindoppelsalz des salzsauren Monobromcusparins.

Die Lösung des Salzes in schwach salzsaurem Alkohol wurde mit überschüssigem Platinchlorid versetzt. Es fiel ein mattgelbes, fein krystallinisches Salz aus. Dasselbe schmilzt bei 210—212°.

0,165 g Substanz des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,0262 g Pt = 15,9%.

Die Formel $(C_{20}H_{18}BrNO_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ verlangt 16,08% Pt.

Golddoppelsalz des salzsauren Monobromcusparins:

$(C_{20}H_{18}BrNO_3 \cdot HCl)AuCl_3$.

Die Lösung des Salzes in schwach salzsaurem Alkohol wurde mit überschüssiger Goldchloridlösung versetzt. Das Golddoppelsalz schied sich in goldgelben, glänzenden Nadeln aus. Diese schmelzen bei 188—190°.

0,101 g Substanz des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,0268 g Au = 26,63%.

Die Formel $(C_{20}H_{18}BrNO_3HCl)AuCl_3$ verlangt 26,54% Au.

Bromcusparintetrabromid.

Cusparin wurde in bromwasserstoffhaltigem Wasser gelöst und die Lösung mit Bromwasser unter beständigem Umrühren solange versetzt, bis Brom im Ueberschuß vorhanden war. Der entstandene tief gelb gefärbte Niederschlag wurde gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet.

Das amorphe gelbe Pulver schmilzt unter Zersetzung bei 163 bis 164° und gab bei der Analyse die folgenden, auf ein Bromcusparintetrabromid stimmenden Werte.

0,200 g Substanz gaben 0,2585 g AgBr entsprechend 55,00% Br.
0,125 „ „ „ 0,1620 „ „ „ 55,14 „ „.

Die Formel $C_{20}H_{18}BrNO_3Br_4$	Gefunden:	
verlangt:	1.	2.
55,4% Br	55,0%	55,14%.

Verhalten des Bromcusparintetrabromids zu absolutem Alkohol.

Das Bromcusparintetrabromid wurde mit kaltem absoluten Alkohol angerieben, die Mischung filtriert und der Rückstand auf dem Filter noch so lange mit absolutem Alkohol gewaschen, bis derselbe farblos ablief. Der unlöslich bleibende Anteil wurde getrocknet, er bildete ein gelb gefärbtes, amorphes Pulver, welches bei 163—165° schmolz. Seine Zusammensetzung entsprach derjenigen eines Bromcusparintribromids: $C_{20}H_{18}BrNO_3Br_3$.

0,2000 g Substanz gaben 0,2346 g AgBr = 49,90% Br.
0,1258 „ „ „ 0,1490 „ „ = 50,39 „ „.

Die Formel $C_{20}H_{18}BrNO_3 \cdot Br_3$ verlangt 49,9% Br.

Verhalten des Bromcusparintetrabromids in der Wärme.

Bromcusparintetrabromid wurde bei 105° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Es verlor dabei an Intensität seiner Farbe, und das Reaktionsprodukt, Bromcusparindibromid, $C_{20}H_{18}BrNO_3 \cdot Br_2$, schmolz bei 163—166°.

0,2000 g Substanz gaben 0,1986 g AgBr. = 42,2% Br.
Die Formel $C_{20}H_{18}BrNO_3 \cdot Br_2$ verlangt 42,6% Br.

Aus der in mäßiger Wärme bereiteten Lösung des Bromcusparintetrabromids, des Bromcusparintribromids und des Bromcusparindibromids in gewöhnlichem Alkohol scheiden sich nach dem Erkalten harte, sehr schwach gelblich gefärbte prismatische Nadeln ab, welche aus bromwasserstoffsaurem Bromcusparin bestehen. Dieselben schmelzen bei 239—241° und gaben bei der Analyse die folgenden Werte:

0,2023 g Substanz gaben 0,1684 g AgBr = 35,4% Br.
0,1385 „ „ „ 0,1170 „ „ = 35,9 „ „.
Die Formel $C_{20}H_{18}BrNO_3 \cdot HBr$ verlangt 33,2% Br.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Bromcusparintetrabromid.

Monobromcusparin.

5 g Bromcusparintetrabromid wurden in 250 ccm ca. 1%iger alkalischer Kalilauge gelöst, und die Lösung 1 Stunde am Rückflußkühler erwärmt. Darauf wurde die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand zwecks Abtrennung des gebildeten Bromkaliums mit einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und Chloroform ausgekocht. Aus dem Filtrate wurden kurze, harte, monokline Säulen erhalten, die durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Weingeist in reinem Zustande erhalten wurden. Dieselben schmolzen bei 90° und besaßen die Zusammensetzung eines Bromcusparins.

0,2804 g Substanz gaben 0,1350 g AgBr = 20,4% Br.
Die Formel $C_{20}H_{18}BrNO_3$ verlangt 20,0% Br.

Einwirkung von Wasserstoff im statu nascendi auf Bromcusparintetrabromid.

5 g Bromcusparintetrabromid wurden mit Wasser fein angerieben und nach dem Verdünnen mit etwa 500 ccm Wasser mehrere Stunden bei Gegenwart von Zink und Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem das Bromid sich vollständig gelöst hatte, wurde die klare und farblose Lösung von dem überschüssigen Zink abgegossen

und mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit versetzt. Der grau-violette Niederschlag wurde gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und darauf aus einem Gemisch von Ligroin und Petroläther umkrystallisiert. Die so erhaltenen bei 91° schmelzenden, farblosen Säulen bestanden aus Bromcusparin $C_{20}H_{18}BrNO_3$.

0,1952 g Substanz gaben 0,0921 g AgBr = 0,03919 g Br = 20,07% Br.
Berechnet für $C_{20}H_{18}BrNO_3$: 20,0% Br.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bromcusparintetrabromid.

Das Bromcusparintetrabromid wurde in Wasser suspendiert und in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff bis zur Entfärbung eingeleitet. Vom abgeschiedenen Schwefel wurde abfiltriert und das farblose Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Es wurden lange farblose Nadeln erhalten, welche aus bromwasserstoffsaurem Bromcusparin bestanden.

Einwirkung von Brom auf Cusparin in Chloroformlösung.

(Nach Versuchen von A. Lachwitz.)

Eine Lösung von 4 g Cusparin in Chloroform wurde mit einer Lösung von 2 g Brom ebenfalls in Chloroform vermischt, nachdem beide Lösungen stark abgekühlt waren. Die Mischung blieb zunächst klar, dann fiel ein hellgelber Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und getrocknet. Er stellte ein gelbes, amorphes Pulver dar, dessen Zusammensetzung derjenigen eines Bromcusparindibromids entsprach.

0,123 g Substanz gaben 0,1259 g AgBr = 43,5% Br.
Die Formel $C_{20}H_{18}BrNO_3Br_2$ verlangt 42,6% Br.

Das rotbraun gefärbte Filtrat von diesem Niederschlage lieferte bei freiwilliger Verdunstung weiße Krystallnadeln, welche aus Bromcusparinhydrobromid bestanden.

0,154 g Substanz gaben 0,121 g AgBr = 33,43% Br.
Die Formel $C_{20}H_{18}BrNO_3 \cdot HBr$ verlangt 33,2% Br.

Einwirkung von Brom auf Cusparin in Eisessiglösung.

(Nach Versuchen von A. Lachwitz.)

2,5 g Cusparin wurden in Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 2,5 g Brom ebenfalls in Eisessig vermischt. Der ausfallende tief gelb gefärbte Niederschlag wurde abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Seine Zusammensetzung entsprach derjenigen eines Bromcusparintribromids.

0,200 g Substanz des tief gelb gefärbten bei 165—167° schmelzenden Pulvers gaben 0,2914 g AgBr = 49,6% Br.

Die Formel $C_{20}H_{18}BrNO_3Br_3$ verlangt 49,8% Br.

Bei Einwirkung geringerer Mengen von Brom entstehen Gemenge von Bromcusparintribromid und Bromcusparintetrabromid neben bromwasserstoffsaurem Bromcusparin.

Einwirkung von Chlor auf Cusparin.

Dichlorcusparin.

Cusparin wurde in Essigsäure gelöst und zu der Lösung unter beständigem Schütteln tropfenweise eine Lösung von unterchlorigsaurem Natrium eingetragen. Unter gelindem Erwärmen des Reaktionsgemisches entstand ein schwach rosa gefärbter, allmählich gelb werdender Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen ein schmutzig gelbes, amorphes Pulver bildete, dessen Zusammensetzung der Formel eines Dichlorcusparins $C_{20}H_{17}Cl_2NO_3 \cdot 2H_2O$ entsprach.

0,1338 g Substanz gaben 0,0874 g AgCl = 16,1% Cl.
0,1388 „ „ „ 0,0914 „ „ = 16,3 „ „
0,1508 g verloren bei 100° 0,012 g H_2O = 7,95% H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{17}Cl_2NO_3 + 2H_2O$:		Gefunden: 1.	2.	3.
Cl	= 16,6 %	16,1%	16,3%	—
H_2O	= 8,45 „	—	—	7,95%.

Verhalten des Cusparins gegen Jod.

Jodwasserstoffsaures Cusparindijodid.

Die Lösung des salzsauren Cusparins wurde mit einer überschüssigen Jod-Jodkaliumlösung versetzt, es schied sich ein tief schwarzer, amorpher Niederschlag ab, welcher abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet ward. Das schwarze amorphe Pulver entsprach in seiner Zusammensetzung der Formel: $C_{20}H_{19}NO_3J_2HJ + 2H_2O$.

0,1392 g Substanz gaben 0,1332 g AgJ = 0,07193 g J = 51,7% J.

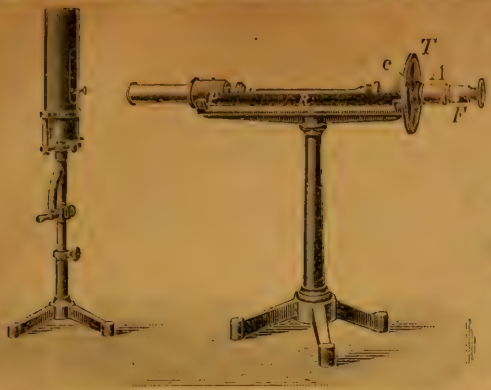
0,1726 g Substanz verloren beim Trocknen im Luftbade bei 100° 0,0088 g H_2O = 5,09% H_2O.

Die Formel $C_{20}H_{19}NO_3J_2HJ + 2H_2O$ verlangt 51,55% J und 4,9% H_2O.

Das jodwasserstoffsaure Cusparindijodid wurde aus Alkohol umkrystallisiert und, ohne Zersetzung zu erleiden, in Form glänzender, dunkelgraugrüner, mikroskopisch feiner Nadeln erhalten.

0,1580 g Substanz gaben 0,1504 g AgJ = 0,08128 g J = 51,44% J.
0,1418 „ „ „ 0,1338 „ „ = 0,072309 „ „ = 51,0 „ „.

(Fortsetzung folgt.)



Halbschatten-Mitscherlich zur Harnanalyse.

Polarisations-Apparate
zur Harnanalyse,
Spektroskope
zur Blutuntersuchung und andere wissenschaftliche Instrumente für
Laboratoriumsgebrauch.

Preislisten kostenlos!

Franz Schmidt & Haensch

Berlin S. 42, Prinzessinnenstr. 16

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.

ICHTHYOL.

Der Erfolg des von uns hergestellten speziellen Schwefelpräparats hat viele sogenannte Ersatzmittel, wie z. B. **Litol, Isarol, Petrosulfol, Trasulfan, Thiolin, Ichthammon** etc. etc., hervorgerufen, welche **nicht** identisch mit unserem Präparat sind und welche obendrein unter sich verschieden sind, wofür wir in jedem einzelnen Falle den Beweis antreten können. Da diese angeblichen Ersatzpräparate anscheinend unter Mißbrauch unserer Markenrechte auch manchmal fälschlicherweise mit

Ichthyol

oder

Ammonium sulfo-ichthyolicum

gekennzeichnet werden, trotzdem unter dieser Kennzeichnung nur unser spezielles Erzeugnis, welches einzig und allein allen klinischen Versuchen zugrunde gelegen hat, verstanden wird, so bitten wir um gütige Mitteilung zwecks gerichtlicher Verfolgung, wenn irgendwo tatsächlich solche Unterschiebungen stattfinden.

Ichthyol-Gesellschaft
Cordes, Hermanni & Co.
Hamburg.

CHEMISCHE FABRIK COTTA

E. HEUER

COTTA-DRESDEN

empfiehlt als zuverlässigste Anaesthetica

Aether pro narcosi | **Marke E. H.**
Chloroform. puriss. |

Zu beziehen durch die Medizinal-Drogenhäuser.

Originalprodukte „Heyden"

von uns in die Medizin eingeführt:

Salicylsäure, salicylsaures Natrium, salicylsaures Wismut, Salol, Solveol, Creosotal, Duotal, Xeroform, Orphol, Itrol, Collargol, Acoin, Salocreol, Calodal etc.

Neu:

Salit, billiges, reiz- und geruchloses **Einreibemittel** gegen **rheumatische Schmerzen** aller Art.

Calomelol und **Unguentum Heyden,**

gegen **Syphilis,** von Geheimrat *Neisser*, Breslau, als **diskreter** Ersatz der grauen Salbe empfohlen, auch als diskretes Antiparasitikum.

Novargan, das reizloseste **Antigonorrhoikum** unter den **Silberpräparaten.** Außerordentlich schnell wirkend.

Wir fabrizieren in bester Qualität **Acetylsalicylsäure,** in Substanz und als leicht zerfallende Tabletten, **Guajakol, Benzonaphtol, Hexamethylentetramin, Bismut. subnitr.** etc.

Verkauf durch den Gross-Drogenhandel.

Chemische Fabrik von Heyden, Radebeul-Dresden.

Caesar & Loretz, Halle a. S.,

Spezialhandlung für vegetabilische Drogen,

Pulverisir- und Schneide-Anstalt mit Dampfbetrieb.

Spezialitäten:

Ergotin Fromme,

Jungclaussen's Bandwurmmittel,

Folia Digitalis purp. titrat. pulv. $V = 5{,}0$
Tinctura Digitalis, $V = 5{,}0$
Tinctura Strophanthi, $V = 100$

} mit physiologisch festgestellten, gleichmäßig dauernden Wirkungswerten, nach Dr. C. Focke, Marke C. & L.

Druck von Denter & Nicolas, Berlin O., Neue Friedrichstrasse 43.

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

LIBRARY
NEW YORK
BOTANICAL
GARDEN.

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 243. Heft 7.

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1905.

Ausgegeben den 6. November 1905.

INHALT.

	Seite
H. Beckurts und **G. Frerichs**, Beiträge zur Kenntnis der Angosturabasen (Schluß)	481
H. Beckurts, Ueber die Einwirkung des Broms auf Strychnin	493
L. Rosenthaler, Ueber das Saponin der weißen Seifenwurzel	496
A. Tschirch und **A. B. Stevens**, Ueber den Japanlack (Ki-urushi)	504
L. van Itallie, Thalictrum aquilegifolium, eine Blausäure liefernde Pflanze	553
E. Schmidt und **R. Gaze**, Ueber den Nachweis von Holzgeist enthaltenden Spiritus in Tinkturen etc.	555
E. Schmidt, Ueber das Scopolamin und das Scopolin	559

Eingegangene Beiträge.

C. Hartwich, Beitrag zur Kenntnis einiger technisch und pharmazeutisch verwendeter Gallen.

K. Holdermann, Ueber Quecksilberoxycyanid.

W. Schellens, Ueber das Verhalten von pflanzlichen und tierischen Textilstoffen zu Metallsalz.

(Geschlossen den 24. X. 1905.)

Die

direkten Steuern in Preussen

für den **Gebrauch der Apotheker** bearbeitet.

Enthaltend:

Einkommensteuergesetz,

nebst Anleitung zur Selbsteinschätzung.

Ergänzungssteuer. — Gewerbe- und Betriebssteuer.

Grund- und Gebäudesteuern. — Gemeindesteuern.

— Dritte, neubearbeitete Auflage. —

Herausgegeben vom

Deutschen Apotheker-Verein.

Anzeigen.

1/1 Seite zum Preise von M 50.—; 1/2 Seite zum Preise von M 30.—; 1/4 Seite zum Preise von M 20.—; 1/8 Seite zum Preise von M 10.—. Die Grundschrift ist Petit. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 4200 — M 10.—. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Verhalten des Cusparins gegen Oxydationsmittel.

Durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure wird Cusparin nicht verändert. Beim Erhitzen mit 25%iger Salpetersäure färbt sich die Lösung bald gelb und beim Erkalten derselben krystallisiert das salpetersaure Salz einer Nitrobase aus. Das aus diesem durch Ammoniakflüssigkeit frei gemachte Nitrocusparin krystallisiert aus Alkohol in schwach gelbgefärbten, seidenglänzenden, langen Nadeln.

Einwirkung von Alkyljodiden auf Cusparin.

(Nach Versuchen von A. Lachwitz.)

Schon früher (vergl. Arch. d. Pharm. 1895, 415) ist nachgewiesen worden, daß das Cusparin eine tertiäre Base ist, welche ein Jodmethylat liefert, welches sich durch Kalilauge in Methylcusparin überführen lasse. Das Methylcusparin ist an der genannten Stelle eingehend beschrieben. Auch ist an derselben Stelle über das Cusparinäthyljodid, $C_{20}H_{19}NO_3 \cdot C_2H_5J$ und über das aus diesem durch Einwirkung von Kalilauge entstehende Aethylcusparin, $C_{20}H_{18}(C_2H_5)NO_3$ berichtet worden. Das Cusparinäthyljodid bildet gelbe, glänzende bei 201° schmelzende Nadeln, welche schwer in heißem Wasser, leicht in Weingeist löslich sind.

Das

Aethylcusparin

bildet weiße, durchsichtige, prismatische Nadeln, welche bei 193—194° schmelzen. Beim Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Alkohol wurden neben den farblosen Nadeln des Aethylcusparins gut ausgebildete, schwach gelb gefärbte, tafel- oder säulenförmige Krystalle erhalten, welche bei 116° schmelzen und in Schwefelsäure zu einem grauweißen Pulver zerfallen. Die Untersuchung ergab, daß dasselbe eine Verbindung des Aethylcusparins mit Alkohol, einem Cusparinalkoholat, von der Formel $C_{20}H_{18}(C_2H_5)NO_3 \cdot C_2H_5OH$ war.

0,2832 g der lufttrockenen Base gaben 0,7614 g CO_2 = 73,3% C und 0,0753 H_2O = 6,8% H.

0,106 g der lufttrockenen Base gaben 0,2847 g CO_2 = 73,2% C und 0,0709 H_2O = 7,4% H.

Berechnet für $C_{20}H_{18}(C_2H_5)NO_3 \cdot C_2H_5OH$:	Gefunden: 1.	2.
C = 72,9%	73,3%	73,2%
H = 7,3 „	6,8 „	7,4 „.

Die daneben gebildeten farblosen Nadeln des Aethylcusparins sind in Benzol, Ligroin, Aether, in der Kälte unlöslich, in heißem Alkohol und Benzol, ebenso in kaltem Eisessig und Chloroform leicht löslich.

0,2563 g Substanz gaben 0,7055 g CO_2 = 75,07% C und 0,0828 g H_2O = 6,12% H.

0,1500 g Substanz gaben 0,4155 g CO_2 = 75,54% C und 0,086 g H_2O = 6,36% H.

Berechnet für $C_{20}H_{18}(C_2H_5)NO_3$:	Gefunden: 1.	2.
C = 75,6%	75,07%	75,54%
H = 6,6 „	6,12 „	6,36 „.

Aethylcusparinhydrochlorid: $C_{20}H_{18}(C_2H_5)NO_3 \cdot HCl + H_2O$.

Das salzsaure Salz kann man durch Neutralisieren des Aethylcusparins unter Wasser mit Chlorwasserstoffsäure nicht erhalten, da aus der heißen salzsauren Lösung reines Aethylcusparin auskrystallisiert. Es wurde deshalb zur Darstellung des Salzes der folgende Weg erfolgreich eingeschlagen.

Eine Lösung von Aethylcusparin in Chloroform wurde mit Salzsäuregas gesättigt. Dabei färbte sich die Lösung gelb und trübte sich bald unter Abscheidung eines gelbgrün gefärbten Niederschlages. Derselbe wurde abfiltriert und an der Luft getrocknet.

Das grünlich-gelb gefärbte mikrokrystallinische Pulver bestand aus dem Aethylcusparinhydrochlorid.

0,1792 g Substanz verloren bei 105° 0,0086 g H_2O = 4,79%.
Die Formel $C_{20}H_{18}(C_2H_5)NO_3 \cdot HCl + H_2O$ verlangt 4,46%.
0,1648 g des wasserfreien Salzes gaben 0,06 g AgCl = 9% Cl.

Aethylcusparinplatinchlorid: $(C_{20}H_{18}[C_2H_5]NO_3HCl)_2PtCl_4$.

Eine Lösung von Aethylcusparin in verdünnter Salzsäure wurde mit Platinchlorid im Ueberschuß versetzt, der ausfallende amorphe Niederschlag aus viel Chlorwasserstoff enthaltendem Alkohol umkrystallisiert. Das in hellgelben, mikroskopisch feinen Nadeln ausfallende Platindoppelsalz schmolz bei 186° unter Zersetzung.

0,2010 g Substanz gaben 0,0354 g Pt = 17,61% Pt.
Die Formel $(C_{20}H_{18}[C_2H_5]NO_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ verlangt 17,6%.

Das entsprechende Golddoppelsalz bildet rotbraune Mikrokrystalle.

Versuche, welche angestellt wurden, um Verbindungen des Cusparins mit Methylenjodid, Aethylenjodid und Aethylenbromid zu erhalten, führten zu negativen Resultaten.

Cusparin und Benzoylchlorid.

Um festzustellen, ob im Cusparin eine Hydroxylgruppe vorhanden, wurden 2 g Cusparin mit überschüssigem Benzoylchlorid 6 Stunden im Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt, der Inhalt nahm allmählich

eine dunklere Färbung an und wurde nach Verlauf der Zeit zur Vertreibung des Benzoylchlorides erwärmt, und der Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser gelöst; beim Erkalten schied die Flüssigkeit gelb gefärbte Krystalle ab. Zwecks Entfernung der anhaftenden Benzoesäure wurden die Krystalle gelinde mit Natriumkarbonatlösung erwärmt. Die Flüssigkeit nahm eine violette Färbung an, ungelöst blieb ein karmoisinroter Körper. Dieser wurde in Alkohol gelöst, die Lösung mit Tierkohle gekocht und vorsichtig mit Wasser versetzt. Auf diese Weise wurden feine, weiße Nadeln erhalten.

Analyse:

0,1574 g Substanz gaben 0,4320 g CO_2 = 0,117818 g C = 74,85% C und 0,0716 g H_2O = 0,00796 g H = 5,1% H.

Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_3$:	Gefunden:
C = 74,76%	74,85%
H = 5,9 „	5,1 „.

Eine Einwirkung des Benzoylchlorides hatte demnach nicht stattgefunden. Das salzsäurehaltige Filtrat wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt; beide Lösungen enthielten nur Benzoesäure.

Versuche, Verbindungen von Cusparin mit Chloroform und Jodoform zu erhalten, führten zu keinem Ergebnis. Ebenso gelang es nicht, eine Verbindung des Cusparins mit Chloraceton zu erhalten.

Einwirkung von Hitze auf Cusparin. Verhalten des Cusparins bei der Kalischmelze.

Schon Körner und Boehringer geben an, daß das Cusparin beim Schmelzen mit Aetzalkali in eine aromatische Säure und eine neue, bei 250° schmelzende Base zerlegt wird. Nach dieser Angabe müßte man annehmen, daß das Cusparin der Ester einer Säure ist. Jedoch ist diese Annahme, wie wir gefunden haben, nicht ganz richtig. Bei dem Schmelzen mit Aetzkali erhielten auch wir die Säure und die Base, diese entstehen aber nicht durch eine einfache Zerlegung des Cusparins, sondern zunächst entsteht nur durch Einwirkung der Hitze die neue Base und erst durch weitere Einwirkung der Kalischmelze wird aus dieser Base die Säure gebildet, wobei schließlich die Zersetzung so weit geht, daß man aus der Schmelze nur die Säure isolieren kann. Die Säure ist Protokatechusäure. Daß die neue Base zuerst entsteht und daraus erst die Protokatechusäure gebildet wird, geht daraus hervor, daß man aus der durch Umkrystallisieren gereinigten Base durch Schmelzen mit Aetzkali Protokatechusäure erhält. Zur Ausführung der Kalischmelze benutzten wir nicht Silbertiegel oder eine Silberschale, sondern ein gewöhnliches Reagensglas. Es wurde zunächst

10 g Aetzkali über freier Flamme geschmolzen und dann etwa die Hälfte Alkaloid hinzugefügt. Durch fortwährendes Schütteln des Reagensglases wurde eine viel bessere Mischung der Schmelze erzielt, als dieses durch Umrühren in einer Schale möglich ist.

Die erkaltete Schmelze wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und die Protokatechusäure mit Aether ausgeschüttelt. Zum Nachweise derselben schüttelt man die ätherische Lösung mit wenig Wasser und fügt einen Tropfen Eisenchlorid hinzu. Es entsteht hierbei eine dunkelblaugrüne Färbung, welche auf Zusatz von Natriumkarbonatlösung in Blau und schließlich in Rot übergeht.

Daß die neue bei 250° schmelzende Base aus dem Cusparin allein durch die Wirkung der Hitze entsteht, kann man nicht dadurch beweisen, daß man Cusparin für sich allein erhitzt, wohl aber wenn man dem Cusparin ein indifferentes Lösungsmittel, welches eine zu plötzliche Zersetzung des Cusparins verhindert, hinzugefügt und das Gemenge erhitzt. Ein solches indifferentes Lösungsmittel ist der Harnstoff. Schmilzt man Cusparin mit etwa der drei- bis vierfachen Menge Harnstoff in einem Reagensglase über direkter Flamme unter fortwährendem Schütteln bis zu 220—250° zusammen, so erhält man zunächst eine dünnflüssige klare Schmelze, welche nachher trübe und darauf zähflüssig wird. Aus der Lösung der erkalteten Schmelze in angesäuertem Wasser fällt Ammoniakflüssigkeit die neue Base, welche wir, weil sie durch Wirkung der hohen Temperatur aus dem Cusparin entstanden ist, Pyrocusparin genannt haben.

Pyrocusparin

bildet weiße, an der Luft schwach bräunlich werdende Nadeln, welche bei 250° schmelzen. Mit Säure gibt es farblose Salze.

0,1287 g Substanz gaben 0,3474 g CO_2 = 0,09474 g C = 73,61% C und 0,0553 g H_2O = 0,00614 g H = 4,77% H.

0,1109 g Substanz gaben 0,3002 g CO_2 = 0,08187 g C = 73,82% C und 0,0484 g H_2O = 0,005377 g H = 4,84% H.

0,1159 g Substanz gaben bei 26° und 761 mm Druck 4,8 ccm N = 0,00533 g N = 4,6% N.

Diese Zahlen stimmen annähernd auf die Formel $C_{18}H_{15}NO_3$, welche verlangt:

C = 73,72%
H = 5,11 „
N = 4,77 „.

Neben diesem Pyrocusparin entsteht unter noch nicht genau bekannten Bedingungen eine zweite Base, welche schon bei 142° schmilzt. Scheinbar bildet sich diese Base, wenn man weniger lange

die Schmelze erhitzt, so daß man dieselbe als erstes Umwandlungsprodukt ansehen kann, aus welchem erst durch weitere Einwirkung der Hitze Pyrocusparin entsteht.

Auch das Narkotin enthält einen Protokatechusäure liefernden Benzolkern, denn es liefert bei der Aetzkalischmelze ebenfalls Protokatechusäure, als Opiansäurerest verbunden mit dem Hydrocotarninrest. Beide Komplexe lassen sich leicht von einander spalten, wenn man das Narkotin mit oxydierenden Agentien, z. B. mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Die Versuche, Cusparin in ähnlicher Weise durch Behandeln mit Salpetersäure zu spalten, schlugen fehl, da bei Einwirkung dieser Säure sich Nitrocusparin (s. oben) bildet. Ebenso führten andere Versuche, Cusparin ähnlich wie Narkotin zu spalten, fehl.

Da oben durch das Verhalten gegenüber Benzoylchlorid nachgewiesen ist, daß Cusparin freie Hydroxylgruppen nicht enthält, auch nur eine Methoxylgruppe in dem Moleküle desselben nachgewiesen ist, so muß angenommen werden, daß die zweite OH-Gruppe des Protokatechusäurerestes zur Bindung mit dem anderen Komplex dient.

II. Galipidin: $C_{19}H_{19}NO_3$.

Dasselbe bildet leichte, zu seidenglänzenden Blättchen vereinigte rhombische Krystalle von weißer Farbe. An der Luft färbt sich die Base sehr schwach gelblich. Sie ist leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Essigäther löslich und schmilzt bei 113°.

Die Salze des Galipidins sind bisher immer von hellgelber Färbung erhalten worden (vergl. diese Zeitschr. 1891, 603). Diese Färbung ist aber, wie wir jetzt gefunden haben, auf eine sehr geringe Beimengung von Galipin zurückzuführen, welches intensiv gelb gefärbte Salze liefert und durch Umkrystallisieren sich von dem Galipidin nicht quantitativ trennen läßt. Ein Galipidin, welches vollkommen farblose Salze liefert, erhält man, wenn man Wasserstoff im statu nascendi auf das Galipidin einwirken läßt. Als wir eine Lösung des Galipidin in verdünnter Essigsäure längere Zeit mit Zink und Schwefelsäure erhitzten, erhielten wir aus der anfangs stark gelben, nachher nur noch schwach grünlichgelb gefärbten Lösung auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit eine Base, welche mit Säuren farblose Salze gab. Diese Base schmolz nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 113° und ergab bei der Elementaranalyse Zahlen, welche genau auf Galipidin, $C_{19}H_{19}NO_3$, stimmten. Dieselbe ist also auch mit der durch Reduktion des Galipins, dessen Menge aber nur verschwindend klein sein kann, entstehenden Base nicht verunreinigt, da das Reduktionsprodukt in Alkohol sehr leicht löslich zu sein scheint.

Auch ändert sich der Schmelzpunkt des Galipidins 113° auch nach öfterem Umkrystallisieren nicht.

Das salzsaure Galipidin: $C_{19}H_{19}NO_3 \cdot HCl + 2H_2O$, durch Auflösen von Galipidin in salzsäurehaltigem Wasser erhalten, bildet nicht schwach gelbliche, sondern farblose Nadeln; ebenso das

bromwasserstoffsaure Galipidin: $C_{19}H_{19}NO_3 \cdot HBr$, ein aus weißen mikroskopischen Krystallnadeln bestehendes Pulver.

Das jodwasserstoffsaure Galipidin: $C_{19}H_{19}NO_3 \cdot HJ$, wurde durch Neutralisation der alkoholischen Lösung des Galipidins mit Jodwasserstoffsäure erhalten. Es bildet zu Warzen vereinigte, in Alkohol und Wasser schwer lösliche, bei 166—167° schmelzende Nadeln.

0,1656 g Substanz gaben 0,0874 g AgJ = 28,5% J.
Die Formel $C_{19}H_{19}NO_3 \cdot HJ$ verlangt 29,06%.

Schwefelsaures Galipidin.

Es wurde versucht, das Galipidinsulfat in der Weise darzustellen, daß man zu der Lösung des salzsauren Salzes verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuß fügte. Das nach dem Umschütteln sich krystallinisch ausscheidende Salz war ein Gemenge des neutralen und sauren Salzes.

0,1892 g Substanz des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,096 g $BaSO_4$ = 21,4% H_2SO_4.

Berechnet für		
$C_{19}H_{19}NO_3H_2SO_4$:	$(C_{19}H_{19}NO_3)_2H_2SO_4$:	Gefunden:
H_2SO_4 = 24,07%	13,68%	21,4%.

Saures Galipidinsulfat, durch Eindunsten einer alkoholischen, mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzten Galipidinlösung, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystallblättchen.

0,1512 g Substanz gaben 0,0840 g $BaSO_4$ = 23,4% H_2SO_4.
Die Formel $C_{19}H_{19}NO_3 \cdot H_2SO_4$ verlangt 24,1% H_2SO_4.

Verhalten des Galipidins zu Oxydationsmitteln.

Löst man Galipidin in konzentrierter Schwefelsäure und fügt etwas Kaliumdichromat hinzu, so färbt sich die Lösung nach wenigen Augenblicken rotviolett, im auffallenden Lichte blau, im durchfallenden Lichte rot. Die Färbung ist beständig, wird aber durch einen Ueberschuß von Kaliumdichromat zerstört. Die Natur des bei dieser Oxydation entstandenen Körpers, welcher durch Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser, Aufnehmen des sich abscheidenden harzigen Körpers in Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure in farblosen, zu

Büscheln vereinigten Nadeln erhalten werden kann, ist noch nicht aufgeklärt.

Bei der Alkalischmelze liefert das Galipidin wie das Cusparin Protokatechusäure, doch sind alle Versuche, Galipidin hydrolytisch zu spalten, ebenso wie beim Cusparin seither nicht geglückt.

Einwirkung von Brom auf Galipidin.

(Versuche von A. Lachwitz.)

Wird Galipidin in bromwasserstoffhaltigem Wasser gelöst und die Lösung so lange unter Umschütteln mit Bromwasser versetzt, bis Brom im Ueberschuß vorhanden ist, so entsteht ein tief gelb gefärbter Niederschlag, der gesammelt, mit Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft getrocknet, die Zusammensetzung eines bromwasserstoffsauren Galipidinpentabromids, $C_{19}H_{19}NO_3 \cdot Br_5 \cdot HBr$ besitzt.

0,1550 g Substanz lieferten 0,2205 g AgBr = 60,53% Br.
0,1555 „ „ „ 0,2232 „ „ = 61,02 „ „.
Die Formel $C_{19}H_{19}NO_3 \cdot Br_5 \cdot HBr$ verlangt 61,0% Br.

Beim Waschen mit kaltem absoluten Alkohol, bis der Alkohol farblos abläuft, verliert dieses Bromid ca. 27% Brom. Der Rückstand besteht aus einem Galipidindibromid, oder bromwasserstoffsaurem Galipidinmonobromid.

0,1735 g Substanz gaben 0,1386 g AgBr = 33,99% Br.
Die Formel $C_{19}H_{19}NO_3Br \cdot HBr$ verlangt 34,0% Br.

Durch Trocknen bei 105° verliert das Pentabromid etwa 20% Brom, die Zusammensetzung des erhaltenen Produktes entsprach derjenigen eines bromwasserstoffsauren Galipidindibromids.

0,3176 g Substanz gaben 0,302 g AgBr = 40,46% Br.
Bromwasserstoffsaures Galipidinbromid verlangt 43,6% Br.

Einwirkung von Halogenalkylen auf Galipidin.

(Versuche von A. Lachwitz.)

Galipidinmethyljodid: $C_{19}H_{20}NO_3 \cdot CH_3J$.

Galipidin wurde mit überschüssigem Methyljodid zwei Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Darauf wurde der Inhalt des Rohres auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Aus dem gelb gefärbten Filtrate schieden sich das Galipidinmethyljodid in Form tief gelb gefärbter mikroskopisch kleiner Nadeln aus, welche bei 142—143° schmolzen.

0,2496 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,1304 g AgJ = 0,07036 g J = 28,19% J.
Die Formel $C_{19}H_{19}NO_3CH_3J$ verlangt 28,15% J.

Galipidinmethylchlorid: $C_{19}H_{19}NO_3 \cdot CH_3Cl$.

Zur Darstellung desselben wurden 2 g des Galipidinmethyljodids in heißem Wasser gelöst, die heiße Lösung mit überschüssigem, frisch gefälltem Chlorsilber versetzt und erwärmt. Sobald eine abfiltrierte Probe keine Jodreaktion mehr gab, wurde filtriert, das Chlorsilber gut ausgewaschen und das Filtrat, sowie Waschwasser auf dem Wasserbade eingedampft, bis eine Krystallhaut erschien und darauf erkalten gelassen. Das sich abscheidende Chlorid wurde abfiltriert und auf der Tonplatte getrocknet. Es bildete grünlich gelbe, glänzende Nadeln.

0,1897 g Substanz gaben 0,074 g AgCl = 9,65% Cl.
Die Formel $C_{19}H_{19}NO_3 \cdot CH_3Cl$ verlangt 9,84% Chlor.

Galipidinmethylammoniumhydroxyd: $C_{19}H_{19}NO_3CH_3OH$.

Galipidinmethyljodid wurde in wenig heißem Wasser gelöst, und die Flüssigkeit auf ca. 50° abgekühlt. Da sich bei dieser Temperatur aber ein Teil der Methylverbindung wieder abschied, wurde soviel warmes Wasser hinzugegeben, daß die Flüssigkeit klar wurde. Dieselbe wurde sodann mit frisch gefälltem, feuchtem Silberoxyd versetzt und von Zeit zu Zeit geschüttelt. Nach einiger Zeit wurde der aus Silberoxyd und Jodsilber bestehende Niederschlag unter Dekantieren abfiltriert und der Rückstand gut ausgewaschen. Das bräunlich gefärbte Filtrat zeigte alkalische Reaktion und ließ somit auf die Bildung der Ammonbase schließen. Da die Gefahr nahe lag, daß durch Eindampfen der Lösung eine Zersetzung der Base eintreten könnte, wurde die Flüssigkeit nur wenig eingeengt, filtriert, mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid versetzt; es schied sich ein voluminöser, schwach gelb gefärbter Niederschlag ab, der filtriert und mit Wasser ausgewaschen wurde.

Platindoppelsalz: $(C_{19}H_{19}NO_3CH_3Cl)_2PtCl_4$.

Dasselbe bildet ein gelbes, amorphes Pulver vom Schmp. 187°.

Analyse:

0,1000 g Substanz gaben 0,0188 g Pt = 18,8% Pt.
Berechnet für $(C_{19}H_{19}NO_3CH_3Cl)_2PtCl_4$: 18,5%.

Golddoppelsalz: $C_{19}H_{19}CH_3ClNO_3 \cdot AuCl_3$.

Ein anderer Teil der Lösung wurde mit Goldchlorid im Ueberschuß versetzt, es entstand eine rotbraune, harzige Fällung, die sich am Boden des Gefäßes zusammenballte und fest wurde. Der Körper wurde mit Wasser zerrieben und stellte nach dem Trocknen ein amorphes Pulver dar.

Analyse:

0,1460 bei 105° getrockneter Substanz gaben 0,0436 g Au = 29,86% Au.
Berechnet für $C_{19}H_{19}NO_3CH_3ClAuCl_3$: 29,71%.

Das Golddoppelsalz schmilzt bei 119° zu einer rotbraunen Masse zusammen.

Zwecks eventueller Isolierung der Ammoniumbase wurde schließlich noch ein Teil der alkalisch reagierenden Lösung eingedampft; beim Einengen schied sich an den Gefäßwandungen ein hellroter Niederschlag ab, die Flüssigkeitsoberfläche überzog sich mit einer metallisch glänzenden Haut. Diese wurde abfiltriert, und da die geringen Mengen zur Analyse nicht ausreichten, der Schmelzpunkt geprüft. Derselbe wurde bei 158—159° gefunden, deshalb dürfte der graue, wegen der geringen Ausbeute nicht rein darzustellende Körper, das Methylgalipidin, Schmelzpunkt 166°, in unreinem Zustande darstellen, entstanden aus der Ammoniumbase durch Abspaltungen von Wasser gemäß der Gleichung:

$$C_{19}H_{19}NO_3CH_3OH = H_2O + C_{19}H_{18}(CH_3)NO_3.$$

Nach dem völligen Eindampfen des Filtrates hinterblieb ein violetter bis karminroter Rückstand, wahrscheinlich ein Oxydationsprodukt darstellend, von teils harziger Beschaffenheit. Auf Zusatz von Salzsäure ging derselbe bis auf geringe Anteile unter Gelbfärbung in Lösung. Nach dem Filtrieren schied die Flüssigkeit ein gelb gefärbtes, öliges Produkt ab, welches auch beim Lösen in Alkohol erhalten wurde. Schließlich gelang es durch Lösen in Wasser, Filtrieren und Stehenlassen über Schwefelsäure, geringe Mengen eines feinen Krystallpulvers zu erhalten. Beim Prüfen des Schmelzpunktes ergab sich, daß die Substanz zum Teil bei 116—117°, zum Teil bei 156 bis 157° schmolz; dieselbe repräsentierte somit wahrscheinlich ein Gemenge von unverändertem Galipidin und Methylgalipidin.

Methylgalipidin: $C_{19}H_{18}(CH_3)NO_3$.

Durch äquivalente Mengen Kalihydrat wird das Galipidinmethyljodid analog wie das Cusparinmethyljodid unter Abscheidung von Jodkalium und Bildung von Methylgalipidin zerlegt.

5 g Galipidinmethyljodid werden in heißem Wasser gelöst, und diese Lösung mit Normalkalilauge bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt. Dabei wurde die gelbe Lösung entfärbt; die sich anfangs ölig, später pulverig und krystallinisch abscheidende Masse wurde gesammelt, mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion im Waschwasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Nach wiederholtem Umkrystallisieren wurde das Methylgalipidin in schneeweißen, seidenglänzenden, biegsamen Nadeln, die bei 166° schmolzen, erhalten.

0,2060 g der über Schwefelsäure getrokneten Substanz gaben 0,5706 g CO_2 = 74,21% C und 0,1324 g H_2O = 7,14% H.

Berechnet für $C_{19}H_{19}(NH_3)NO_3$:	Gefunden:
C = 74,07%	74,21%
H = 6,79 „	7,14 „.

Methylgalipidinhydrochlorid: $C_{19}H_{18}(CH_3)NO_3HCl$.

Methylgalipidin wurde in heißem Wasser suspendiert, bis zur deutlich sauren Reaktion mit Salzsäure versetzt, und die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, wodurch die Base völlig in Lösung ging. Nach längerem Stehen schieden sich hellgelb gefärbte Krystalle ab, die auf einer Gipsplatte getrocknet wurden.

Analyse:

0,2038 g Substanz gaben 0,0808 g AgCl = 0,019988 g Cl = 9,80% Cl.

Berechnet für $C_{19}H_{18}(CH_3)NO_3HCl$:	Gefunden:
Cl = 9,87%	9,80.

Das salzsaure Methylgalipidin bildet zu Drusen vereinigte, sternchenförmige Krystalle; in Wasser ist es sehr schwer löslich.

Platinsalz: $(C_{19}H_{18}[CH_3]NO_3HCl)_2PtCl_4$.

Zu der freie Salzsäure enthaltenden Lösung des salzsauren Methylgalipidins wurde Platinchlorid im Ueberschuß hinzugegeben.

Analyse:

0,1410 g bei 105° getrockneten Substanz gaben 0,0264 g Pt = 18,72% Pt.

Berechnet für $(C_{19}H_{18}[CH_3]NO_3HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt = 18,4%	18,72%.

Das Platinsalz des Methylgalipidins bildet mikroskopisch feine, rötlich gelbe, kurze Nadeln, die bei 200° unter Zersetzung schmelzen.

Galipidinäthyljodid: $C_{19}H_{19}NO_3C_2H_5J \cdot H_2O$.

Zahlreiche angestellte Versuche ergaben, daß das Galipidinäthyljodid weit schwieriger darzustellen ist als die entsprechende Methyljodidverbindung. Vor allem scheint die Dauer der Einwirkung bei der Umsetzung eine nicht unwesentliche Rolle zu spielen.

Beide Komponenten wurden zwei Stunden im Rohre auf 100° erhitzt, der gebildete, feste Körper war frei von harzigen Beimengungen; der Inhalt der Röhre wurde zur Trockne eingedunstet und der Rückstand wiederholt mit heißem Wasser ausgezogen. Die filtrierten Lösungen besaßen nur eine schwach gelbe Farbe und schieden allmählich feine, hellgelbe Krystalle ab. Von Wasser ungelöst blieben beträchtliche Mengen einer zähen, braun gefärbten Masse, die in Aethylalkohol gelöst und mit Aethyljodid weitere drei Stunden erhitzt wurden, da anzunehmen war, daß die Umsetzung nur eine unvollständige gewesen. Mit diesem Produkte wurde genau in der angeführten Weise verfahren.

Analysen:

0,1418 g Substanz gaben 0,2844 g CO_2 = 0,07756 g C = 54,69% C und 0,0624 g H_2O = 0,00693 g H = 4,88% H.

0,1216 g Substanz gaben 0,0548 g AgJ = 24,35% J.

0,1682 „ „ „ 0,0758 „ „ = 24,35 „ „.

Berechnet für $C_{19}H_{19}NO_3C_2H_5J$:		Gefunden: 1.	2.	3.
C	= 54,2 %	54,69%	—	—
H	= 5,16 „	4,88 „	—	—
J	= 27,31 „	—	24,35%	24,35%.

Der Kohlen- und Wasserstoffgehalt stimmen ja ziemlich auf die Jodäthylbase, jedoch wohl nur rein zufällig, da der gefundene Jodgehalt entsprechend viel zu niedrig ist und auch bei weiteren Elementaranalysen ein auch nur annäherndes Resultat nicht erhalten wurde.

Schießlich wurden die Komponenten zwölf Stunden auf 100° erhitzt. Der Reaktionskörper wurde wiederholt aus Wasser umkrystallisiert.

Analysen:

0,1800 g Substanz gaben 0,3438 g CO_2 = 0,09376 g C = 52,09% C und 0,0878 g H_2O = 0,00975 g H = 5,41% H.

0,1964 g Substanz gaben 0,0932 g AgJ = 25,64% J.

Berechnet für $C_{19}H_{19}NO_3 \cdot C_2H_5J \cdot H_2O$:		Gefunden: 1.	2.
C	= 52,17%	52,09%	—
H	= 5,38 „	5,41 „	—
J	= 26,1 „	—	25,64%.

Das Galipidinäthyljodid bildet tief gelb gefärbte, mikroskopisch feine, abgebrochene Nadeln; dieselben schmelzen bei 102° zu einer trüben Masse zusammen, die sich bei ungefähr 140—142° klärt.

Galipidinäthylammoniumhydroxyd. Golddoppelsalz:
$C_{19}H_{19}NO_3C_2H_5ClAuCl_3 \cdot 2H_2O$.

Die wässerige Lösung der durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd erhaltenen Ammoniumbase wurde mit Salzsäure stark angesäuert und mit überschüssigem Goldchlorid versetzt.

Analysen:

0,1956 g Substanz gaben 0,0540 g Au = 27,6% Au.

0,2020 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 105° 0,01 g H_2O = 4,95% H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{19}NO_3C_2H_5ClAuCl_32H_2O$:		Gefunden: 1.	2.
Au	= 27,6%	27,6%	—
H_2O	= 5,0 „	—	4,95%.

Das Golddoppelsalz bildet ein gelbes, amorphes Pulver; es schmilzt bei ungefähr 142° zu einer rotbraunen Masse zusammen.

Das entsprechende Platindoppelsalz besitzt dieselben physikalischen Eigenschaften.

Ueber das Verhalten des Galipidins gegen Methylenjodid, Aethylenjodid und Aethylenbromid.

Galipidin und Methylenjodid.

Die Komponenten wurden unter Zusatz von Methylalkohol drei Stunden im Rohre auf 100° erhitzt; der Inhalt bestand aus einer rötlich gefärbten Flüssigkeit. Eine Probe derselben wurde in verdünnten Alkohol eingetragen und auf allmählichen Zusatz von Wasser schieden sich nach einiger Zeit schwach rosa gefärbte Krystalle ab, die auf einer Gipsplatte getrocknet wurden; dieselben schmolzen bei 111,5°, erwiesen sich als jodfrei und bestanden somit aus unverändertem Galipidin. Das Alkaloid wurde noch weitere drei Stunden mit Methylenjodid erhitzt, der nach dem Abdunsten der Flüssigkeit hinterbleibende Rückstand war jedoch wiederum nicht jodhaltig. Auch als bei einem weiteren Versuche die Temperatur auf 190° gesteigert wurde, resultierte nur unverändertes Galipidin.

Galipidin und Aethylenjodid.

Galipidin und Aethylenjodid, mit wenig Aethylalkohol versetzt, wurden zunächst eine Stunde auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt bestand aus einer rotbraun gefärbten Flüssigkeit, durchsetzt mit dunklen Oeltröpfchen. Nach dem Erkalten wurde dieselbe zum großen Teil fest, am Boden schied sich freies Jod ab. Nachdem man nochmals eine Stunde lang erhitzt hatte, wurde der gesamte Röhreninhalt auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand bestand aus einer tief dunkel gefärbten, in der Wärme zähflüssigen, in der Kälte erstarrenden Masse. An den Wandungen des Gefäßes hafteten Jodblättchen. Die feste Masse wurde fein zerrieben, wiederholt mit siedendem Wasser ausgezogen und filtriert; beim Erkalten schied sich ein gelbes, jodhaltiges Produkt ab, ungelöst blieb eine schwarze, aus Perjodiden bestehende Masse.

Analysen:

0,1450 g Substanz gaben 0,0806 g AgJ = 0,043558 g J = 30,04 % J.
0,1218 „ „ „ 0,0682 „ „ = 0,03685 „ „ = 30,2 „ „.

Berechnet für $C_{19}H_{19}NO_3 \cdot HJ$:	Gefunden:	
	1.	2.
J = 29,06 %	30,0 %	30,2 %.

Wie aus obigen Daten ersichtlich, gelangte man nicht zu dem gewünschten Additionsprodukte, sondern es wurde das jodwasserstoffsaure Salz des Galipidins, dem etwas Jod anhaftende, erhalten.

Galipidin und Aethylenbromid.

Die Komponenten wurden zwei Stunden im Rohre auf 100° erhitzt, beim Erkalten resultierte eine Flüssigkeit, die weitere vier Stunden auf 190° erhitzt wurde; die anfänglich grünliche Färbung hatte einen braungelben Ton angenommen. Der beim Oeffnen des Rohres vorhandene heftige Druck ließ bereits auf eine Zersetzung schließen. Die Flüssigkeit wurde eingedampft, und der hinterbleibende, klebrige Rückstand wiederholt mit heißem Wasser behandelt und filtriert. Es schied sich ein klebriges, öliges Produkt ab, das auch nach längerem Stehen nicht fest wurde. Von einer weiteren Untersuchung wurde deshalb Abstand genommen.

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institute der Herzoglichen technischen Hochschule zu Braunschweig.

Ueber die Einwirkung von Brom auf Strychnin.

Von H. Beckurts.

Durch Einwirkung von Brom (2 Atome) auf eine wässerige Lösung von Strychninhydrobromid (1 Mol.) entsteht, wie schon früher (s. d. Ztschr. 1890, 317) von mir nachgewiesen ist, bromwasserstoffsaures Bromstrychnin, $C_{21}H_{21}BrN_2O_2 \cdot HBr$. Bei Einwirkung der doppelten Menge von Brom erhielt ich neben dem bromwasserstoffsauren Bromstrychnin einen voluminösen gelben Niederschlag, dessen Untersuchung zu der Formel eines Bromstrychnindibromids, $C_{21}H_{21}BrN_2O_2Br_2$ führte. Gelegentlich weiterer Untersuchungen ergab sich, daß bei Anwendung eines Ueberschusses an Brom nicht dieses, sondern ein Bromstrychnintribromid, $C_{21}H_{21}BrN_2O_2Br_3$ gebildet wird.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 10 g Strychninhydrobromid in reichlich 500 ccm warmem Wasser gelöst und die Lösung mit Bromwasser unter fortwährendem Umschütteln versetzt. Es entstand zunächst kein Niederschlag, dann ein solcher von gelber Farbe, dessen Menge sich bei weiterem Zusatz von Bromwasser vermehrte. Sobald eine weitere Vermehrung des Niederschlages nicht

mehr stattfand und die überstehende Flüssigkeit gelbrot gefärbt war, wurde der Niederschlag abfiltriert und auf der Tonplatte getrocknet und im Exsikkator so lange liegen gelassen, bis der Bromgeruch verschwunden war.

Das gelbe mikrokrystallinische Pulver besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern verkohlt, ohne vorher zu schmelzen. In Wasser ist es nicht, in kaltem Alkohol wenig löslich. Die frisch bereitete alkoholische Lösung reagiert alkalisch, wird aber schon nach kurzer Zeit sauer.

0,5370 g Substanz lieferten 0,2568 g Br = 48,93%.
Die Formel $C_{21}H_{21}BrN_2O_2Br_3$ verlangt 48,9%.

Auch Lösungen von Strychninnitrat geben mit überschüssigem Bromwasser gelbe voluminöse Niederschläge, welche aber erheblich weniger Brom enthalten und stark salpetersäurehaltig sind.

Um näheres über die Reaktionsfähigkeit der addierten Bromatome zu erfahren, wurden die folgenden Versuche ausgeführt.

1. Behandlung mit Alkohol. 5 g des Bromstrychnintribromids werden mit 20 ccm absolutem Alkohol erwärmt. Es entstand eine tiefgelbe, alkalisch reagierende Lösung, welche während des Erhitzens auf dem Wasserbade innerhalb 10 Minuten farblos und sauer wurde. Durch Konzentrieren der nach Aldehyd riechenden Flüssigkeit auf dem Wasserbade konnten krystallinische Ausscheidungen nicht erhalten werden, es hinterblieb schließlich ein sirupöser Rückstand, der auch nach längerem Stehen nicht erhärtete. Derselbe wurde in heißem Wasser gelöst, von geringen harzigen Verunreinigungen abfiltriert und die Lösung mit Ammoniak alkalisch gemacht. Die reichliche flockige Ausscheidung wurde abfiltriert, getrocknet und in Alkohol gelöst. Bei vorsichtigem Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung schieden sich krümlige Krystalle aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren in weißen rhombischen Tafeln erhalten wurden. Dieselben schmolzen bei 222° und besaßen die Zusammensetzung des Monobromstrychnins: $C_{21}H_{21}BrN_2O_2$.

0,4742 g Substanz gaben 0,0944 g Br = 19,91%.

Durch Erwärmen mit Alkohol hatte addiertes Brom den Alkohol oxydiert zu Aldehyd und die gebildete Bromwasserstoffsäure war mit dem Bromstrychnin zu bromwasserstoffsaurem Bromstrychnin zusammengetreten.

Leichter gelang es, das Bromstrychninhydrobromid zu isolieren dadurch, daß man die sauer reagierende alkoholische Lösung mit Aether vermischte. Das bromwasserstoffsaure Salz schied sich aus, es wurde abfiltriert, getrocknet und analysiert.

0,2906 g Substanz gaben 0,0984 g Br = 33,8%.
Berechnet für $C_{21}H_{21}BrN_2O_2HBr$ = 32,4%.

Das aus diesem durch Ammoniakflüssigkeit abgeschiedene und durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigte Bromstrychnin schmolz bei 222°.

2. Einwirkung von Aetzkali. In eine Lösung von 2,5 g Aetzkali in 50 ccm Alkohol werden 6 g des Bromstrychnintribromids eingetragen. In demselben Maße, wie das gelbe Bromid in Lösung ging, schied sich weißes Bromkalium aus. Aus der Lösung wurde durch Einleiten von Kohlensäure das überschüssige Aetzkali entfernt und aus dem Filtrate durch vorsichtigen Zusatz von Wasser ein weißes krystallinisches Pulver gefällt, welches sich bei weiterer Untersuchung als Bromstrychnin erwies. Es schmolz bei 222°.

0,6345 g Substanz gaben 0,1264 g Br = 19,92% Br.
Die Formel $C_{21}H_{21}BrN_2O_2$ verlangt 19,4% Br.

3. Verhalten zu Schwefelwasserstoff. 10 g des Bromstrychnintribromids wurden in Wasser fein verteilt, und in die Mischung wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der größere Teil des Bromids ging bald in Lösung, während ein kleinerer Teil mit dem sich ausscheidenden Schwefel eine zähe, klebrige Masse gab. Alsbald begannen sich aus der Lösung weiße, büschelförmig vereinte Krystalle auszuscheiden, welche durch Einstellen des Kolbens in warmes Wasser wieder in Lösung übergeführt wurden. Nachdem so auch die zusammengeballte klebrige Masse zerfallen war, wurde filtriert. Die aus dem Filtrate erhaltenen Krystallnadeln von bromwasserstoffsaurem Bromstrychnin wurden gesammelt und mit Ammoniak zerlegt. Das freie Bromstrychnin schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 222° und enthielt 20,05% Brom.

4. Verhalten zu Wasserstoff im statu nascendi. 5 g des Bromids wurden mit gekörntem Zink mit 60 ccm Salzsäure zwei Tage sich selbst überlassen, derart, daß die Salzsäure allmählich hinzugegossen wurde. Das sich ausscheidende grauweiße Pulver wurde mit heißem Alkohol ausgezogen. Durch Ueberführen in das Hydrochlorid und Zerlegen desselben mit Ammoniak und Umkrystallisieren der so erhaltenen Base aus Alkohol wurde auch hier Bromstrychnin in reinem Zustande erhalten. Schmp. 221—222°; Bromgehalt 20,1%.

5. Verhalten in der Wärme. 2,33 g des Bromstrychnintribromids wurden bis zur Gewichtskonstanz bei 105° getrocknet. Unter Verlust von Brom geht hierbei das Tribromid in ein Dibromid über. Dabei nahm das Pulver eine etwas hellere Farbe an.

0,5862 g Substanz gaben 0,1888 g AgBr = 32,2%.
Bromstrychnindibromid $C_{21}H_{21}BrNO_2Br_2$ verlangt 32,38% Br.

Das Dibromid gleicht in seinen Eigenschaften dem durch dieselbe Einwirkung von Brom auf eine wässerige Lösung von Strychninhydro-

bromid erhaltenen Bromide und zersetzt sich mit Alkohol, alkoholischer Kalilauge, Wasserstoff im statu nascendi, Schwefelwasserstoff in gleicher Weise wie das Bromstrychnintribromid, d. i. unter Bildung von Bromstrychnin und Bromwasserstoff bezw. Bromkalium. Das Bromstrychnintribromid läßt sich außer durch Wärme auch durch Behandlung mit kaltem Alkohol in das Dibromid überführen. Uebergießt man das Tribromid mit kaltem Alkohol und läßt längere Zeit stehen, so nimmt die Verbindung eine hellere Farbe an, während die alkoholische Flüssigkeit sich rotbraun färbt. Die Behandlung mit Alkohol wird zweimal wiederholt und schließlich der unlösliche Anteil gesammelt und mit Alkohol gewaschen, bis der ablaufende Alkohol nur noch gelb gefärbt ist. Der Filterinhalt, ein gelb gefärbtes Pulver, besteht aus Bromstrychnindibromid.

Das Verhalten des Bromstrychnintribromids beweist eine relativ leichte Abspaltbarkeit der 3 Bromatome, so daß die Verbindung als ein Additionsprodukt von Bromstrychnin und Brom angesehen werden muß.

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Strassburg i. E.

Ueber das Saponin der weissen Seifenwurzel.

Von L. Rosenthaler.

(Eingegangen den 11. VIII. 1905.)

Die Saponine besitzen viele Eigenschaften, die ihre Reindarstellung ungemein erschweren: Sie sind amorph und besitzen keine krystallinischen Derivate, aus denen sie sich wieder gewinnen lassen. Sie nehmen, in je nach der Darstellung wechselnden Mengen, anorganische Körper auf, und ihre wässerige Lösung hat die Fähigkeit, wasserunlösliche Körper in feinst verteilter Form suspendiert zu halten.

Es ist deshalb nicht zu verwundern, wenn zwei oder mehr Bearbeiter eines und desselben Saponins auch bei äußerster Sorgfalt zu verschiedenen Resultaten kommen. In typischer Weise zeigt sich diese Erscheinung beim Gypsophila-Saponin, dem aus der weißen oder levantischen Seifenwurzel hergestellten Saponin. Von den beiden, welche es zuerst isolierten, Bley und Bussy, hat nur der letztere eine Elementaranalyse davon gemacht. Er fand[1]): C 51 %, H 7,4 %, O 41,6 %.

[1]) Journ. de Pharm. 1833, XIX, S. 1.

Nach Bussy hat Rochleder teils allein, teils mit Schülern sich eingehend mit dem Gypsophila-Saponin beschäftigt. Zuerst im Jahre 1854, wo er es in Gemeinschaft mit Schwarz untersuchte[1]). Die Darstellung des Saponins erfolgte so, daß die Wurzeln mit 40%igem Weingeist ausgekocht wurden. Beim Erkalten der Flüssigkeit schied sich das Saponin in Flocken ab, die gesammelt und mit Alkohol-Aether ausgewaschen wurden. Die Elementaranalyse ergab: C 52,45—52,63%, H 7,03—7,48%, O 39,89—40,42%. Auf eine Kritik Bolley's[2]) hin, der bei der Verbrennung C 48,52—48,64%, H 6,67—6,82% fand, nahm Rochleder mit v. Payr[3]) den Gegenstand noch einmal auf und ließ das Saponin nach der hier zum ersten Male auftretenden Barytmethode herstellen. Analysenresultate: C 52,65—52,9%, H 7,34—7,57%, O 39,53—40,01%. Im Jahre 1867 kommt dann Rochleder[4]) noch einmal auf das Saponin zurück. Er stellt jetzt dafür die Formel $C_{84}H_{54}O_{36}$ auf (früher hatte er andere angegeben) und teilt mit, daß bisweilen ein homologer Körper der Formel $C_{66}H_{56}O_{36}$ beigemischt sei[5]).

Nach Rochleder hat Christophsohn[6]) die levantische Seifenwurzel untersucht. Nach ihm ist die Zusammensetzung ihres Saponins: C 54,4215, H 8,315, O 37,2635.

Der letzte Bearbeiter dieses Gegenstandes war Kruskal[7]), ein Schüler von Prof. Kobert. Er findet als Mittel aus 8 Analysen: C 49,79, H 6,88, O 43,33 und berechnet daraus die Formel $C_{17}H_{26}O_{10} + H_2O$.

Veranlaßt durch diese auseinandergehenden Befunde und durch die Tatsache, daß die Spaltung des Gypsophyla-Saponins noch wenig erforscht ist, habe ich die Untersuchung von neuem aufgenommen.

Als Ausgangsmaterial diente mir das von E. Merck-Darmstadt in den Handel gebrachte Saponin, das nach dem Merck'schen Index aus levantischer Seifenwurzel hergestellt ist, eine Angabe, die mir auf meine schriftliche Anfrage von der Firma E. Merck nochmals bestätigt wurde.

Da das Merck'sche Saponin noch Kohlenhydrate enthielt, so reinigte ich es nach der Barytmethode. Das Saponin wurde in Wasser gelöst und mit Barytwasser als Barytsaponin gefällt. Letzteres wurde mit Barytwasser gehörig ausgewaschen, dann in Wasser fein verteilt und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die Flüssigkeit ließ ich

---

[1]) Ber. d. Wien. Akad. 1854, Bd. 11, S. 335.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1854, Bd. 90, S. 211.
[3]) Ber. d. Wien. Akad. 1862, Bd. 45, S. 7.
[4]) Ber. d. Wien. Akad. 1867, Bd. 56, II., S. 97.
[5]) Für die beiden Formeln sind die alten Aequivalentgewichte benutzt.
[6]) Dissert. Dorpat 1874 u. Arch. d. Pharm. 1875, Bd. 206, S. 432.
[7]) Arb. d. pharmakol. Instituts zu Dorpat 1891, Bd. 6.

unter Zusatz von ein wenig Weingeist absetzen und filtrierte sie darauf durch eine Pukall'sche Zelle. Aus der durch Abdampfen konzentrierten Flüssigkeit wurde durch Weingeist das Saponin ausgefällt.

Als Modifikation dieses Verfahrens wandte ich gelegentlich auch folgende Methode an. Die durch Zersetzung des Barytsaponins mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Flüssigkeit wurde (ohne vorhergehende Filtration) eingedampft, und der Rückstand, fein gepulvert, mit einem Gemenge gleicher Teile Methylalkohol und Wasser ausgekocht. Beim Erkalten der heiß (im Heißwassertrichter) filtrierten Flüssigkeit fällt ein Teil des Saponins aus, ein anderer Teil kann durch Zusatz von Aethylalkohol oder Aether ausgefällt werden.

Das aus dem Merck'schen Saponin durch einmalige Reinigung mit Barytwasser gewonnene Saponin, ein weißes Pulver mit den schon oft geschilderten Eigenschaften der Saponine, wurde bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Sein Aschengehalt betrug 6%. Dieser hohe Gehalt an anorganischen Bestandteilen (Baryt) mußte bei der Verbrennung zu einer Fehlerquelle werden, weil ein Teil der entstehenden Kohlensäure mit dem Baryum als Baryumkarbonat verbunden bleibt. Ein anderer bei der Ausführung der Elementaranalyse hinderlicher Umstand war die Eigenschaft des Saponins, infolge seines Aschengehaltes äußerst schwer zu verbrennen. Außerdem war das bei 110° getrocknete Saponin sehr hygroskopisch, so daß es nicht fehlerfrei im Schiffchen gewogen werden konnte. Um alle diese Schwierigkeiten zu umgehen, wandte ich folgendes Verfahren an: Ich nahm die Wägung in einem kleinen durch einen Gummistöpsel verschließbaren Reagensglase vor, dessen Boden ich durch Ausblasen so dünn gemacht hatte, daß er leicht durchgestoßen werden konnte. Auf den Boden des Gläschens kommt eine Schicht eines Gemenges von Bleichromat mit 10% Kaliumbichromat[1]); dann wird das Gläschen (mit dem Stöpsel verschlossen) tariert, das Saponin rasch hineingegeben und gleichfalls unter Verschluß gewogen. Auf das Saponin wird noch Chromatgemisch geschüttet, und das Saponin damit (wieder unter Verschluß) durch geeignete Bewegungen gemischt. Man kann es bei einiger Uebung erreichen, daß auf dem Boden des Gläschens saponinfreies Chromatgemisch ist, was später von einem kleinen Vorteil ist. Hierauf wird das Gläschen mit einem ausgeglühten Kupferblech[2]) umwickelt, das ungefähr ebenso lang ist als das Gläschen und, nach Entfernung des Stöpsels mit dem Boden nach außen sofort in die

[1]) Siehe Fresenius, Anleit. zur quant. Analyse 6. Aufl., II., S. 29.

[2]) Die Umwickelung mit Kupferblech ist deshalb nötig, weil sonst das Gläschen während der Verbrennung mit der Röhre zusammenschmilzt und dann die Röhre beim Abkühlen an dieser Stelle springt.

bereits mit Kupferoxyd halbgefüllte Verbrennungsröhre geschoben. Schließlich wird der Boden des Gläschens mit einem starken Glasstab durchgestoßen. Bei vorsichtiger Handhabung und ganz besonders wenn am Boden des Gläschens nur Chromatgemisch sich befindet, wird kein Saponin am Glasstab haften bleiben. War man aber beim Durchstoßen mit dem Glasstab doch bis zur Saponinschicht vorgedrungen, so spült man den Glasstab mit ein wenig Chromatgemisch ab. Zuletzt gibt man noch Kupferoxyd in die Röhre und verfährt weiter wie gewöhnlich. Die mit diesem Verfahren erhaltenen auf aschenfreie Substanz berechneten Resultate sind die folgenden:

Gypsophila-Saponin einmal gereinigt.

1. 0,1799 g Substanz gaben 0,3570 g CO_2 = 54,14% C u. 0,1191 g H_2O = 7,4% H.

2. 0,1813 g Substanz gaben 0,3583 g CO_2 = 53,89% C u. 0,1191 g H_2O = 7,33% H.

3. 0,1910 g Substanz gaben 0,3796 g CO_2 = 54,17% C u. 0,1188 g H_2O = 6,91% H.

Im Mittel gefunden:	Berechnet für		
	$C_{18}H_{28}O_{10}$:	$C_{19}H_{30}O_{10}$:	$C_{37}H_{58}O_{20}$:
C 54,06	53,46	54,55	54,02
H 7,21	6,93	7,17	7,05.

Wenn man die Kobert'sche allgemeine Saponinformel $C_n H_{2n-8} O_{10}$ der Berechnung zu Grunde legt, so kommen zunächst die Formeln $C_{18}H_{28}O_{10}$ und $C_{19}H_{30}O_{10}$ in Betracht. Die Elementaranalyse stimmt aber am besten auf einen Körper, dessen Zusammensetzung in der Mitte zwischen beiden liegt. Es war indes außer der Formel $C_{37}H_{58}O_{20}$ noch der Fall in Betracht zu ziehen, daß ein Gemenge zweier Saponine der Formeln $C_{18}H_{28}O_{10}$ und $C_{19}H_{30}O_{10}$ vorliegt, umsomehr als Rochleder bereits angegeben hatte, daß neben dem eigentlichen Gypsophila-Saponin bisweilen noch ein Homologes in der levantischen Seifenwurzel vorkommen könne. Um diese Frage, wenn möglich, zu entscheiden, reinigte ich mein Saponin nochmals nach der Barytmethode, fällte aber fraktioniert (in drei Fraktionen) und untersuchte die aus der ersten und dritten Fällung erhaltenen Saponine, deren Aschengehalt 4% betrug.

Gypsophila-Saponin zweimal gereinigt.

1. Fällung.

1. 0,1960 g Substanz gaben 0,3846 g CO_2 = 53,52% C u. 0,1258 g H_2O = 7,09% H.

2. 0,3831 g Substanz gaben 0,7530 g CO_2 = 53,61% C.

3. 0,1897 g Substanz gaben 0,3732 g CO_2 = 53,61% C u. 0,1186 g H_2O = 6,96% H.

Im Mittel gefunden:

C 53,58

H 7,02.

Gypsophila-Saponin zweimal gereinigt.

3. Fällung.

1. 0,1798 g Substanz gaben 0,3568 g CO_2 = 54,11% C u. 0,1195 g H_2O = 7,39% H.

2. 0,1691 g Substanz gaben 0,3360 g CO_2 = 54,17% C u. 0,1042 g H_2O = 6,80% H.

3. 0,1826 g Substanz gaben 0,3591 g CO_2 = 53,61% C u. 0,1195 g H_2O = 7,28% H.

4. 0,1882 g Substanz gaben 0,3738 g CO_2 = 54,14% C.

Im Mittel gefunden:

C 54,01

H 7,16.

Diese Analysenresultate machen es wahrscheinlich, daß die levantische Seifenwurzel zwei homologe Saponine enthält; zur endgültigen Entscheidung dieser Frage muß jedoch die Fraktionierung in beträchtlich größerem Maßstabe wiederholt werden.

Acetylierung.

Eine Entscheidung darüber, ob das Gypsophila-Saponin aus einem Gemenge der Körper $C_{18}H_{28}O_{10}$ und $C_{19}H_{30}O_{10}$ bestand, oder ein einheitlicher Körper der Formel $C_{37}H_{58}O_{20}$ war, mußte sich auch aus der Molekulargewichtsbestimmung ergeben. Dazu eignen sich indes die Saponine schlecht, weil sie in den gewöhnlich benutzten Lösungsmitteln entweder nicht (Benzol) oder nicht ohne Gefahr einer Veränderung (Eisessig) löslich sind, außerdem aber wegen ihres Aschengehalts. Die acetylierten Saponine hingegen, die in Benzol löslich und aschenfrei sind, eignen sich zur Molekulargewichtsbestimmung. Die Acetylierung wurde in derselben Weise vorgenommen, wie bereits früher in dieser Zeitschrift beschrieben[1]). Die mit dem Ester vorgenommenen Acetylbestimmungen wiesen auf eine Hexacetylverbindung hin, wenn ich auf $C_{18}H_{28}O_{10}$ oder $C_{19}H_{30}O_{10}$ berechnete.

Acetylsaponin.

1. 0,2290 g Substanz gaben 0,4649 g CO_2 = 55,37% C u. 0,1338 g H_2O = 6,50% H.

2. 0,2060 g Substanz gaben 0,4176 g CO_2 = 55,29% C u. 0,1224 g H_2O = 6,60% H.

3. 0,2070 g Substanz gaben 0,4206 g CO_2 = 55,41% C u. 0,1246 g H_2O = 6,67% H.

Im Mittel gefunden:		Berechnet für $C_{30}H_{40}O_{16}$:	$C_{31}H_{42}O_{16}$:	$C_{61}H_{82}O_{32}$:
C	55,36	54,88	55,53	55,20
H	6,59	6,09	6,26	6,18.

[1]) Arch. d. Pharm. 1902, S. 57.

Auch hier bewegen sich die gefundenen Werte in der Mitte zwischen den für die Ester von $C_{18}H_{28}O_{10}$ und $C_{19}H_{30}O_{10}$ berechneten.

Die Molekulargewichtsbestimmung des in Benzol gelösten Acetylsaponins wurde nach der Gefrierpunktsmethode ausgeführt.

Substanz	Benzol	Gefrierpunktserniedrigung[1])	Molekulargewicht
0,4504	10,4544	0,23	955
0,3219	9,8417	0,19	878
0,1352	8,0784	0,08	1003.

Ein Gemenge aus gleichen Teilen der Verbindungen $C_{30}H_{40}O_{16}$ und $C_{31}H_{42}O_{16}$ (Ester von $C_{18}H_{28}O_{10}$ und $C_{19}H_{30}O_{10}$) hätte ein Molekulargewicht 663, die Verbindung $C_{61}H_{82}O_{32}$ (Ester von $C_{37}H_{58}O_{20}$) ein solches von 1326. Das in Wirklichkeit ermittelte Molekulargewicht steht ungefähr in der Mitte, sodaß hierdurch eine sichere Entscheidung nicht möglich war.

Spaltung.

Ueber die Spaltung des Gypsophila-Saponins liegen Mitteilungen von Rochleder und seinen Schülern vor. Sie stellten u. a. fest, daß man aus dem durch Spalten mit wässeriger Säure erhaltenen Sapogenin durch Einwirkung weingeistiger Salzsäure ein krystallisiertes kohlenstoffreicheres Sapogenin und nochmals Zucker erhält. Die letzte von Rochleder aufgestellte Spaltungsformel lautet:

$$C_{64}H_{54}O_{36} + 4\,HO = C_{28}H_{22}O_4 + 3\,(C_{12}H_{12}O_{12})$$

oder in moderner Formulierung

$$C_{32}H_{54}O_{18} + 2\,H_2O = C_{14}H_{22}O_2 + 3\,C_6H_{12}O_6.$$

Meine eigenen Versuche haben aus verschiedenen Ursachen noch nicht zur Aufstellung einer Spaltungsformel geführt. Ehe endgültig feststeht, ob das Gypsophila-Saponin ein einheitlicher Körper oder ein Gemenge ist, können Spaltungsversuche nur den Wert einer vorläufigen Orientierung haben, und in diesem Sinne möge das Folgende betrachtet sein:

Das Gypsophila-Saponin spaltet sich leicht, wenn man seine wässerige Lösung mit 2½ % Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure versetzt und auf dem Dampfbad erwärmt. Das entstehende unlösliche Spaltungsprodukt, das Sapogenin, ist wegen seiner gallertartigen Beschaffenheit schlecht auszuwaschen. Rascher kommt man zum Ziele, wenn man entweder das schon abfiltrierte Sapogenin in Essigäther auflöst und die Lösung mit Wasser ausschüttelt, oder wenn man das durch die Spaltung entstehende Gemenge von Sapogenin und Flüssigkeit mit Essigäther ausschüttelt. Der Essigäther muß mit

[1]) Mittel aus vier Beobachtungen.

Wasser bis zur völligen Entfernung der zur Spaltung angewandten Säure ausgewaschen werden. Abgedunstet hinterläßt er das Sapogenin als hellbraune amorphe Masse, die sich am besten in Weingeist und Essigäther löst, außerdem in Aether, Benzol und Toluol, nicht in Petroläther. Zur Reinigung dieses Sapogenins hat sich folgendes Verfahren als brauchbar erwiesen: Die Lösung des Sapogenins in absolutem Weingeist wird durch eine konzentrierte Lösung von Aetzkali[1]) in absolutem Weingeist unter Vermeidung eines Ueberschusses gefällt; das ausgefällte krystallinische Kaliumsapogenin wird auf der Nutsche mit absolutem Weingeist ausgewaschen, dann (event. unter Zusatz von Kalilauge) in Wasser gelöst, mit Phosphorsäure zersetzt und wiederum mit Essigäther ausgeschüttelt. Das beim Verdunsten des letzteren zurückbleibende Sapogenin wird dann in absolutem Weingeist gelöst und durch Petroläther fraktioniert gefällt. Man erhält so ein völlig weißes amorphes Produkt, das bei der Elementaranalyse folgende Werte gab:

1. 0,1358 g Substanz gaben 0,3190 g CO_2 = 64,06% C u. 0,1026 g H_2O = 8,39% H.
2. 0,2180 g Substanz gaben 0,5140 g CO_2 = 64,31% C u. 0,1640 g H_2O = 8,35% H.
3. 0,1382 g Substanz gaben 0,3230 g CO_2 = 63,75% C u. 0,0996 g H_2O = 8,03% H.

Im Mittel gefunden:

C 64,04
H 8,26.

Wird dieses Sapogenin im zugeschmolzenen Rohre mit chlorwasserstoffgesättigtem Weingeist erhitzt, so erhält man ein an Kohlenstoff und Wasserstoff reicheres Produkt, das, wie die Verbrennungen ergaben[2]), ca. 76% C und 9% H enthält.

Zucker.

Ueber den bei der Spaltung entstehenden Zucker liegen bestimmte Angaben nicht vor.

Wenn man die bei der Spaltung mit Schwefelsäure erhaltene vom Sapogenin abfiltrierte Flüssigkeit mit Baryumkarbonat von der Schwefelsäure befreit, so hinterbleibt nach dem Abdampfen ein Sirup,

[1]) Mit weingeistlöslichen Baryum- oder Bleisalzen kann man in ähnlicher Weise reinigen.

[2]) Ich teile die Resultate nicht im einzelnen mit, weil dieses Sapogenin im Gegensatz zu dem von Rochleder, das 75,75—76,02% C und 9,5—9,76% H enthielt, amorph war.

der mit Hefe nicht gärt (auch weder die Lävulosereaktion noch mit Salpetersäure oxydiert Schleimsäure gibt). Dagegen treten die Pentosenreaktionen (mit Phloroglucin oder Orcin und Salzsäure) ein. Wenn man mit Salzsäure destilliert, so entsteht Furfurol u. a. auch durch die Reaktion mit Anilinacetat nachzuweisen; Methylfurfurol konnte nicht gefunden werden.

Mit Phenylhydrazin entstand ein Osazon, dessen Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 158—160° konstant blieb. Bei der Spaltung entsteht somit eine Arabinose. Ob daneben noch ein anderer Zucker in Frage kam, konnte sich aus der quantitativen Spaltung ergeben.

Quantitative Spaltung.

Zur quantitativen Spaltung wurde mit 2½%iger Salzsäure 12 Stunden auf dem Dampfbade erhitzt. Das Sapogenin wurde auf vorher (bei 100°) getrocknetem und tariertem Filter abfiltriert und das Filtrat beiseite gestellt. Dann wurde das Sapogenin bis zum Verschwinden der sauren Reaktion ausgewaschen, bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Die Waschwässer wurden mit kohlensaurem Natron neutralisiert, abgedampft, mit dem ersten Filtrate vereinigt, und die Flüssigkeit mit soviel Salzsäure versetzt, daß sie 12½% Chlorwasserstoff enthielt. Dann wurde zur Bestimmung des Furfurols genau nach den Angaben von Tollens[1]) destilliert, mit dem einen unwesentlichen Unterschied, daß statt des Rose'schen Bades ein Glyzerinbad genommen wurde.

1. 1,2497 g (aschenfrei berechnetes) Saponin gaben 0,4313 g Sapogenin = 37,51%, 0,3736 g Phloroglucid = 0,4476 g Arabinose = 35,81%.
2. 1,0150 g (aschenfrei berechnetes) Saponin gaben 0,3260 g Sapogenin = 32,11%, 0,3134 g Phloroglucid = 0,3796 g Arabinose = 37,40%.
3. 0,5852 g (aschenfrei berechnetes) Saponin gaben 0,1924 g Sapogenin = 32,87%, 0,1582 g Phloroglucid = 0,1803 g Arabinose = 30,81%.

Wenn auch diese Ergebnisse, wie ich zugebe, nicht sehr gut mit einander übereinstimmen, so beweisen sie doch, daß außer Arabinose und Sapogenin ein dritter Körper, jedenfalls ein Zucker, entsteht. Das geht auch aus folgenden Versuchen hervor:

Das Saponin wurde mit Schwefelsäure gespalten, das Sapogenin wie oben behandelt, und im Filtrat die Schwefelsäure durch Baryumkarbonat entfernt. Die Zuckerlösung wurde eingedampft und über Phosphorsäureanhydrid bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (was mehrere Monate in Anspruch nimmt). Vom Zucker und vom Sapogenin

[1]) Ztschr. f. analyt. Chem. 1901, Bd. 40, S. 555.

wurde der Aschengehalt bestimmt und in Abzug gebracht, ebenso vom Saponin.

1. 2,3687 g Saponin gaben 0,8900 g Sapogenin = 37,57 %, 1,6362 g Zucker = 69,08 %.

2. 1,0094 g Saponin gaben 0,3640 g Sapogenin = 36,06 %, 0,6885 g Zucker = 68,21 %.

Zusammenfassung:

1. Die Zusammensetzung des Gypsophila-Saponins entspricht nicht den geltenden Angaben. Wahrscheinlich ist es ein Gemenge zweier Homologen $C_{18}H_{28}O_{10}$ und $C_{19}H_{30}O_{10}$.

2. Die Rochleder'sche Spaltungsformel ist unrichtig. Bei der Spaltung entstehen zu ungefähr gleichen Teilen Sapogenin, eine Arabinose und noch ein anderer Zucker.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

74. Ueber den Japanlack (Ki-urushi).

Von A. Tschirch und A. B. Stevens.

(Eingegangen den 29. IX. 1905.)

Von allen Sekreten der Pflanzen ist der natürliche japanische Lack bei weitem das merkwürdigste und ohne jedes Analogon. Er erhärtet von selbst und zwar am besten bei einer 20° nicht übersteigenden also relativ niedrigen Temperatur in einer feuchten Atmosphäre zu einem allen Reagentien widerstehenden glasartigen Ueberzuge. Er enthält einen Harzkörper, der beim Aufstreichen durch ein Enzym oxydiert wird und ein Gift, das höchst eigenartige Erkrankungen hervorbringt. Kein künstlicher Lack, wie man die alkoholischen und sonstigen Lösungen von Harzen nennen kann, kommt diesem Naturlack gleich, ja auch nur nahe. Die wundervollen japanischen Lackarbeiten sind nur mit diesem merkwürdigen Sekrete herzustellen.

Die Lackierkunst und wahrscheinlich auch den Lackbaum lernten die Japaner erst im Anfang des dritten Jahrhunderts, d. h. nach ihrem ersten Kriegszuge gegen Korea von ihren westlichen Nachbarn kennen,

aber erst in der Mitte des siebenten Jahrhunderts gewann die Lackindustrie in Japan größere Bedeutung. Ihre Glanzzeit fällt in das XVII. Jahrhundert. Aber noch jetzt leben in Japan Lackkünstler, die auf den Weltausstellungen alle Besucher durch ihre herrlichen Arbeiten entzücken.

Auf die Einzelheiten der Lackgewinnung und Lackverarbeitung soll hier nicht eingegangen werden. Es sei auf die Literatur verwiesen[1]), besonders auf Rein und Wagener. Die ersten Mitteilungen rühren von Kämpfer (1712) und dem Jesuitenpater d'Incarville (1760) her.

Die Vorzüge des Japanlackes sind: große Härte ohne Sprödigkeit zu zeigen oder rissig zu werden (er übertrifft hierin alle anderen Lacke), ein die Jahrhunderte überdauernder Hochglanz und endlich eine ganz ungewöhnliche Widerstandsfähigkeit gegen die meisten Agentien wie siedendes Wasser, Alkohol, Aether, Alkalien, Säuren, Salzlösungen. Nur heiße konzentrierte Salpetersäure greift den Lack an. Die echten japanischen Lackwaren (Nuri-mono oder Urushi-saiku) übertreffen daher alle anderen und sind leicht von den europäischen Nachahmungen zu unterscheiden.

Der Japanlack ist der Milchsaft des Lackbaumes, Rhus vernicifera DC., Urushi-no-ki, der in China, Japan und Vorderindien wild wächst und in China und Japan kultiviert wird[2]). Nach

---

[1]) E. Kämpfer, Amoenitatum exoticarum politico-physico medicarum fasciculi V, Lemgoviae 1712. Mémoire sur le Vernis de la Chine. P. d'Incarville, Mém. de l'acad. roy. des sc. III, 1760, p. 117; davon eine freie deutsche Uebersetzung in Neuer Schauplatz der Künste und Handwerke, Illmenau 1824. G. Wagener, Japanischer Lack, Dinglers Polytechn. Journ. 1875, 218. Rein, Das japan. Kunstgewerbe, Oest. Monatsschr. f. d. Orient 1882, und Japan, nach Reisen und Studien, 1886. Quin, Rep. by Her Majestys Acting consulate Hakodate on the lacquer industry of Japan, London 1882. Mon. du Dr. scientif. Quesneville 1883, p. 1042. Dumoutier, La laque et les huiles à laquer Hanoï, 1892. Maëda, Les laques du Japon, Rev. scientif. 2. Ser., VII, 1878. Dresser in Watt, Diction. of econom. prod. of India VI, p. 501.

[2]) Abbildung und Beschreibung in dem schönen Atlas, den einer meiner Schüler, der japanische Forstrat Homi Shirasawa im Auftrage der japanischen Regierung für die Weltausstellung in Paris (1900) herausgegeben hat, und der den Titel trägt: Iconographie des Essences forestières du Japon. Paris, Brunoff. 1900. Aber schon Kämpfers Amoenitates, (1712), enthalten auf S. 792 eine recht gute Abbildung; ferner Möbius, Der japanische Lackbaum, Abhandl. d. Senckenberg. Naturforsch.-Ges. XX, Heft 2, Frankf. 1899. (Dort die weitere botanische Literatur.) Vergl. auch Diction. of econom. products of India VI, 500.

J. D. Hooker[1]) soll jedoch der chinesische Lackbaum nicht mit dem japanischen identisch sein. Vielleicht handelt es sich nur um Kulturvariation, denn es scheint, daß der Lackbaum von China, seiner ursprünglichen Heimat nach Japan eingeführt wurde und dort z. T. verwilderte. Er gedeiht zwar in ganz Japan, ist jedoch in den südlichen Distrikten seltener. Die größten Kulturen liegen im nördlichen Hondo, z. B. im Tal des Tadami-gawa, im westlichen Aidzu, bei Yonezawa und Mogami, in Uzen, sowie im nördlichen Echigo und in den Provinzen Echizen (Ochiyama), Ugo und Mutsu, besonders geschätzt ist der Lack von Yoshino in Yamato. Eine Karte in Rein's Japan veranschaulicht die Verbreitung dieser Kulturen.

Die Gewinnung des Lackes[2]) erfolgt in der Weise, daß man die Stämme in horizontaler Richtung anritzt. Da der Milchsaft sich in zahlreichen rindenständigen, schizogenen Milchsaftkanälen befindet[3]), tritt er beim Anritzen in großen, zähen Tropfen aus. Man kann das Anritzen während des ganzen Sommers vom April bis Oktober vornehmen, das im Frühjahr gesammelte Produkt ist aber dünnflüssiger als das im Herbst gesammelte, das beste ist das im Hochsommer gewonnene. Die Lackgewinnung beginnt, wenn die Bäume 9—10 Jahre alt sind, seltener früher (im 4.—5. Jahre). Die Lackzapfer (Urushishôkunin) bedienen sich zum Anritzen der messerscharfen Ritzsichel (Kaki-gama), einer hakenförmig gekrümmten Eisenplatte, und zum Auskratzen der Einschnitte eines flachen eisernen Löffels mit kurzer, umgebogener Spitze (Natsu-bera). Der ausgekratzte Saft wird alsdann in ein Eimerchen (Gô) oder in Bambusröhren gestrichen. Aeltere Bäume mit rissiger Rinde werden erst mit dem Rindenschäler (Kawamuki) geglättet. Auch eines geraden Messers (Hôchô) und eines Hohlmeißels (Ye-guri) bedient sich der Lackzapfer bisweilen. Die Hände werden durch Fausthandschuhe (Te-bukuro) geschützt.

Jedem Lackzapfer werden 600—1000 Bäume überwiesen. Sie beschäftigen ihn den Sommer über. Nachdem er den Baum gereinigt

[1]) Rep. on the progr. and condit. of the Royal gard. Kew. 1880.

[2]) Ich folge hier im allgemeinen den Angaben Reins. Kämpfer (Amoenitates p. 793) berichtet über die Gewinnung: „Collectio Urusi, sive vernicis, ut instituatur, caudices praecipue triennes, paucis crenis vulnerandi sunt, ex quibus stillans liquor subinde excipitur, iterata in recenti loco sectione, donec exsucci marcescant. Emulsi atque omni succo orbati, illico amputandi sunt; sic nova e radice provenit soboles, quae triennis facta, collectione denuo subjicitur. Colitur frequens in provinciis Tsi Korko et Figo in quibus inserti agris scaprai dices agunt et caudices edunt post triennium Vernicem subpeditantes".

[3]) Die anatomischen Verhältnisse sind ausführlich geschildert von Möbius a. a. O.

hat, macht er mit der Ritzsichel am unteren Ende des Stammes einen 2 mm breiten bogenförmigen Ritz, durchführt den Gürtelschnitt mit dem rückwärts angebrachten Haken der Ritzsichel, um hineingefallene Rindenstückchen zu beseitigen und macht dann 15—20 cm höher, aber auf der entgegengesetzten Seite des Baumes einen zweiten Einschnitt, kehrt zur zuerst geritzten Seite zurück, macht dort 15—20 cm höher einen dritten Einschnitt und so fort abwechselnd rasch hintereinander, bald auf dieser, bald auf jener Seite so hoch der Arbeiter reichen kann, bis etwa 6—10 Einschnitte gemacht sind. Sind 10—15 Bäume geritzt, so kehrt der Arbeiter zum ersten zurück und kratzt nun die Wunde aus. Dann begibt er sich zu einer neuen Gruppe von Bäumen, um diese zu ritzen. Nach 4 Tagen etwa kehrt er zu den zuerst geritzten zurück und macht nun 2 mm tiefer, parallel zu den alten, neue Einschnitte u. s. f. Schließlich liegen 15—20 Einschnitte übereinander. Das so gewonnene dickflüssige, graugelbe Produkt ist der Stammlack oder Ki-urushi. Der beste ist der an der Basis der Bäume in der heißesten Jahreszeit gesammelte. Ein schlechteres, nur zum Grundieren benutztes, körnig breiiges Produkt, der Astlack, Seshime oder Shime-urushi, wird dadurch gewonnen, daß man nach dem Laubfall die Aeste abhaut, in warmes Wasser stellt und die aus dem Wasser hervorragenden Stellen anschneidet. Dieser „gemmage à mort" fällt natürlich der Baum zum Opfer.

Im günstigsten Falle, d. h. wenn man den Baum opfert, erhält man 25—55 g Rohlack von einem Baume.

Die Verpackung des Ki-urushi erfolgt stets in ca. 18—30 kg fassenden Holzeimern, Kübeln (Taru), die dadurch fest verschlossen werden, daß man zwischen Lack und Deckel starkes geöltes Papier legt. So gegen Luft, Licht und Staub geschützt, hält sich Ki-urushi lange Zeit unverändert.

Für gewöhnlich wird Ki-urushi, um ihn von fremden Beimengungen, Holz- und Rindenstücken zu befreien, durch Baumwollstoff gepreßt, also koliert. So gereinigter Rohlack heißt alsdann Ki-shô-mi. Wird er alsdann noch, um die Körner zu zerteilen, durch Reiben in einem flachen Holzkübel in einen gleichartigen Brei verwandelt und nochmals koliert, so nennt man ihn Seshime (durch Baumwolle gepreßt: Wasa-goshi-Seshime, durch Baumwollzeug gepreßt: Men-goshi-Seshime, durch Hanfleinwand gepreßt: Nuno-goshi-Seshime), für die Verwendung wird er übrigens noch meist an der Sonne oder an gelindem Feuer von einem Teile des Wassers befreit. Er heißt dann Kurome-urushi. Yoshida berichtet, daß Ki-urushi oft mit 40% Mokuyiki (=Holzsaft) vermischt werde, welcher viel gummireicher und wahrscheinlich ein unreiner Urushi ist. Eine regelmäßige

Vermischung mit dem Oele der Früchte des Kiribaumes, von der Kämpfer spricht, erfolgt jetzt nicht mehr.

Durch mannigfache Zusätze von Oel (besonders Leinöl), feingemahlenen Farbstoffen (Indigo, Zinnober, Auripigment, Bleiweiß), Eisensalzen, Kohle (Ruß), Gold und Silber erhält man dann alle die zahlreichen Sorten Lack, die die Lackierer zur Herstellung ihrer kunstvollen Arbeiten verwenden. Die Eigenartigkeit der japanischen Lackarbeiten beruht besonders darauf, daß stets mehrere Anstriche übereinander, nachdem der vorige trocken war, aufgetragen werden, die der Grundierung folgenden eigentlichen Lackanstriche in einer feuchten Atmosphäre gegen Staub geschützt trocknen, und dann nach jedem neuen Anstrich die Fläche (mit Polierstein, Kohle oder gebranntem Hirschhorn) poliert wird.

Die Einzelheiten kann man bei Rein nachlesen, der sich auch über die eigentliche Arbeit des Lackierens auf Grund eigener Anschauung ausführlich verbreitet. Doch dies gehört nicht mehr hierher.

Der Lackbaum wird auch von den Annamiten zur Gewinnung von Japanlack benutzt[1]). Das Produkt trägt dort den Namen so'n-mat-dâu.

Ueber die Kultur des Lackbaumes in Indien berichtet Watt[2]), über die in Oran Leroy[3]).

Daß er auch in Deutschland gut gedeiht, ist seit den gelungenen Kulturversuchen im botanischen Garten in Frankfurt a. M.[4]) bekannt. Er wird auch anderwärts kultiviert[5]).

Der Jesuitenpater d'Incarville erkannte bereits 1760[6]), daß der Lack ein natürliches Gummi oder Harz sei, das aus dem Lackbaum ausfließt und nicht eine künstliche Komposition ist. Ihm war es auch schon bekannt, daß der Lack am besten erhärtet, wenn er feucht gehalten wird. Der Bildung einer dunkeln Haut beim Stehen des Lackes tut bereits Kämpfer Erwähnung.

Der erste, welcher den japanischen Lack untersuchte war Sadama Ishimatsu[7]).

Ishimatsu untersuchte in Tokio von einem großen Lackhändler erhaltenes Urushi. Er fand darin eine flüchtige, giftige Säure. Er beschreibt

---

[1]) Bertrand's Untersuchungsmaterial stammte aus Tonkin.

[2]) Dict. of econom. prod. of India VI, p. 501.

[3]) Ass. franç. p. l'avanc. des sc. 1888.

[4]) Geyler, Abh. d. Senckenberg. Naturf.-Ges. 1881. Möbius, Der japan. Lackbaum, 1899 u. a.

[5]) Monatsschr. d. Ver. z. Bef. d. Gartenb. 1880, Gartenflora 1881 und Kultur des Lackbaumes in Europa, Helios 1893, X, 27 u. a.

[6]) Siehe oben Anm.

[7]) On a chemical investigation of Japanese laquor or Urushi. Mem. of the Manchester literary and philosophical Soc. 3 Ser. 7 (1882), pag. 249. (Read Febr. 18th. 1879.)

die Lackkrankheit und bemerkt, daß Bleiacetat, Chlorkalium und Soda sich bei der Behandlung bewährt habe. Er meint, daß eine Idiosynkrasie für die Krankheit bestehe.

Er fand Ki-urushi größtenteils löslich in Aether, Alkohol, Benzol, der Rückstand enthält Gummi. Der Verlust beim Eintrocknen betrug 25—35%. Es entweicht Wasser und Kohlensäure und der Lack wird schwarz. Das Schwarzwerden findet nicht statt, wenn der Lack in einer Kohlensäureatmosphäre dem Licht ausgesetzt wird. Ishimatsu gibt eine (wie wir jetzt wissen unzutreffende) Erklärung für das Trocknen des Lacks in feuchter Atmosphäre. Er meint, daß in trockener Luft eine Kruste entstände, die die tieferen Schichten vor dem Trocknen schütze.

Mit Wasser destilliert lieferte Ki-urushi ein saures Destillat. Er mischt sich mit fetten Oelen in allen Verhältnissen.

Ishimatsu erhielt:

In absolutem Alkohol löslich	58,24	58,23
Gummi	6,34	6,30
Rückstand (Rinde, Staub etc.)	2,24	2,30
H_2O und flüchtige Substanz .	33,18	33,17.

Er zog den Lack mit Alkohol aus, dampfte die Lösung ein und trocknete bei 100°. Der Rückstand wurde mit heißem Wasser behandelt, die Lösung filtriert und eingedampft. Der unlösliche Rückstand wurde auf einem Filter gesammelt und gewogen.

Vollkommen bei 100° getrockneter Lack gab folgende Zahlen:

Löslich in Alkohol	18,07%
Gummi	3,63 „
Rückstand	78,30 „.

Er schließt hieraus merkwürdigerweise nicht, daß sich der Lack beim Trocknen verändert, sondern nur, daß die Lösungsmittel schwieriger eindringen.

Von dem Gummi erhielt er folgende Analysenzahlen:

C =	41,20	41,43
H =	6,51	6,58.

Der alkohollösliche Teil bildet die Hauptmasse. Er ist bräunlich-schwarz, klebrig. Mit Kalihydrat bildet er ein bläulich-schwarzes Präzipitat. Durch Kochen mit HCl entsteht eine elastische Masse, wie geschmolzener Schwefel. Mit HNO_3 wird die Substanz orangegelb. Diese Masse mit H_2O gewaschen und mit absolutem Alkohol behandelt gab eine Lösung und einen geringen Rückstand. Die alkoholische Lösung gibt mit Bleiacetat eine gelbe Fällung, die mit Alkohol gewaschen und mit Schwefelsäure zerlegt wurde. Die abgeschiedene Säure wurde wieder mit Bleiacetat gefällt und das Bleisalz getrocknet. (Es explodiert beim Erhitzen!)

Es gab folgende Zahlen (N nach Dumas bestimmt):

			Mittel
C	= 26,77	27,10	26,93
H	= 4,10	4,12	4,11
NO_2	= 18,60	18,28	18,44
PbO	= 47,41	47,43	47,42
O	= 3,12	3,07	3,10.

Er berechnet daraus die Formel $C_{11}H_{20}(NO_2)_2PbO_2$, und für den ursprünglichen Körper $C_{11}H_{24}O_2$. Das Silbersalz enthielt 18,5 % Ag.

Ishimatsu fällte dann auch den ursprünglichen alkoholischen Auszug des Lacks mit Bleiacetat und erhielt eine Fällung, die, bei 100° getrocknet, folgende Zahlen lieferte:

			Mittel
C	= 49,84	51,06	50,45
H	= 5,81	5,60	5,705
O	= 40,30	39,84	40,07
PbO	= 3,50	4,05	3,775.

Daraus berechnet er die Formel: $C_{20}H_{30}O_2$.

Die umfangreichste Untersuchung verdanken wir aber Hikorokuro Yoshida, der 1883 mit Korschelt den Lack untersuchte[1]).

Yoshida verwendete die gleiche Methode wie Ishimatsu. Er extrahierte gereinigten Ki-urushi, d. h. Ki-shó-mi (s. oben), mit absolutem Alkohol, dampfte die Lösung zur Trockne und erhitzte den Rückstand auf 105—110°. Auf diese Weise erhielt er die Urushinsäure oder Lacksäure. Sie ist zu 60—80 % im Ki-shó-mi enthalten. Der beste Lack von Yoshino enthält sogar 85 %. Mit Mokuyiki vermischter Lack ist ärmer an Urushinsäure. Den in Alkohol unlöslichen Rückstand kochte er mit Wasser aus, dampfte die Lösung ein und trocknete bis zu konstantem Gewicht. Diesen Rückstand nennt er „Gummi". Das Zurückbleibende, weder in Alkohol noch in Wasser lösliche („Residue") enthält nach Yoshida die diastatische Substanz, Cellulose und unlöslichen Farbstoff. Es wurde getrocknet und gewogen.

Die von Ishimatsu und Yoshida erhaltenen Zahlen gruppieren sich folgendermaßen:

	Yoshimo Prov. Yamato	Hottamura Prov. Hidachi	Südliches Sagami	Nördliches Echigo	Hachiôji Prov. Sagami	Provenienz unbekannt: in Tokio gekauft	Provenienz unbekannt: wohl unrein
Urushinsäure (Lacksäure)	85,15	64,62	68,83	66,92	80,0	64,07	58,24
Gummi	3,15	5,56	5,02	4,75	4,69	6,05	6,32
Rückstand (N-halt. Subst.)	2,28	2,10	2,01	1,72	3,31	3,43	2,27
Oel	?	0,09	0,06	0,06	?	0,23	?
H_2O	9,42	27,63	24,08	26,55	12,0	26,22	33,17

Das Oel kam dadurch in den Lack, daß man Ritzmesser und Spatel mit E-no-abura (Oel der Perilla) bestrich, damit der Lack an dem Eisen nicht haften blieb.

[1]) H. Yoshida, on Urushi-lacquer, Journ. Chem. Soc. 1883, p. 472. O. Korschelt and H. Yoshida, the chemistry of japanese lacquer, Transact. As. Soc. Japan. XII, p. 182. (Ref. in Journ. pharm. chim. IX., 320. Jahresb. d. Chem. 1883, S. 1768.)

Der Wassergehalt wechselt je nach der Provenienz, ob der Lack-Saft von Stämmen oder Aesten, im Frühjahr, Sommer oder Herbst gesammelt wurde.

Die untersuchten Proben waren grau-lohbraun, sehr klebrig und besaßen ein spezifisches Gewicht von 1,002. Sie besaßen einen eigenartigen süßlichen Geruch.

Ki-urushi nimmt Wasser auf und verdickt sich hierbei (Rein). Ein von den Japanern viel verwendetes Verdünnungsmittel ist auch der Kampfer.

Der Hauptbestandteil des Japanlackes ist also die alkohollösliche Urushinsäure. Außer dieser tritt aber auch der giftige Körper in den Alkohol über. Nach Yoshida soll derselbe aber durch Trocknen bei 100—110° fortzubringen sein. Alle Autoren, auch Rein, halten das Gift für eine flüchtige Substanz.

Die Urushinsäure, die Yoshida nicht weiter erhitzte, sondern nur bei 110° trocknete, lieferte ihm folgende Analysenzahlen:

	Gefunden:		Mittel	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_2$:	Berechnet für $C_{14}H_{19}O_2$:
C =	77,09	77,01	77,05	77,06	76,71
H =	9,28	8,75	9,01	8,28	8,67.

Mit den meisten Metallsalzen (nicht mit Hg, Zn, Ni, Co, Mn, Erdalkalien) gibt die Lösung der Urushinsäure Fällungen. Die mit Bleiacetat erhaltene Bleifällung lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet für $(C_{14}H_{17}O_2)_2Pb$:
C = 52,08	52,40
H = 5,34	5,30
Pb = 32,45	32,29.

Durch $FeCl_3$ wurden zwei verschiedene Niederschläge erhalten. Der mit wenig $FeCl_3$ erhaltene lieferte folgende Zahlen:

		Berechnet für $(C_{14}H_{17}O_2)_3Fe \cdot 9\,C_{14}H_{18}O_2 \cdot 2\,H_2O$:
C = 74,42	74,40	74,53
H = 8,18	8,13	8,03
Fe = 2,07	2,07	2,08.

Der mit mehr $FeCl_3$ erhaltene dagegen:

	Berechnet für $(C_{14}H_{17}O_2)_3Fe \cdot 3\,C_{14}H_{18}O_2$:
C = 74,56	74,06
H = 8,16	7,72
Fe = 4,29	4,11.

Alkalien bilden dunkle, purpurblaue Salze, die sich in viel Aether und Benzol lösen, weniger in Wasser und Alkohol. Die Lösung des Alkalisalzes in Petroläther gibt einen sehr schönen Lack.

Brom liefert ein Bromid mit 69,37 % Br. Das Hexabromid $C_{14}H_{12}Br_6O_2$ verlangt 69,36 % Br.

Die Destillation mit Kalk liefert neben sauerstoffhaltigen Körpern einen Kohlenwasserstoff der Formel $C_{14}H_{24}$.

Kocht man Urishinsäure mit Salzsäure, so schwillt sie zuerst schwammig auf und wird dann dicht und braun und in Alkohol unlöslich[1]). Die Analyse zeigt aber die gleichen Zahlen, die bei Urushinsäure gefunden wurden, nämlich:

	Gefunden für Urushinsäure:
C = 77,07	77,05
H = 8,77	9,01.

Yoshida hält den Körper für ein durch molekulare Transformation entstandenes Polymerisationsprodukt. Er nennt ihn β-Urushinsäure. Er entsteht auch, wenn man die Alkalisalze der Urushinsäure mit Salzsäure zerlegt.

Salpetersäure führt Urushinsäure in einen gelblichen Schwamm über, der nach dem Waschen mit Wasser an Alkohol einen Körper abgibt, der durch $FeCl_3$ gefällt wird. Die Fällung hält Yoshida für das Eisensalz der Dinitrourushinsäure. Es lieferte folgende Analysenzahlen:

	Berechnet für $(C_{14}H_{15}(NO_2)_2O_2)_8Fe$:
C = 51,49	51,59
H = 4,82	4,61
NO_2 = 28,16	28,25
Fe = 9,77	9,81.

Die Dinotrourushinsäure ist glänzend gelb, leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Die giftige Substanz hält Yoshida für flüchtig und behauptet, daß sie mit Wasser übergehe.

Das Gummi erhielt Yoshida durch Ausziehen des Lacks mit kochendem Wasser und Eindampfen der filtrierten Lösung als farblose, brüchige Masse. Die durch Analyse ermittelte Zusammensetzung dieser Masse näherte sich der Arabinsäure.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_{11}$:
C = 42,47	42,11
H = 6,40	6,43.

Sie enthielt aber reichlich Asche, in der sich fand 0,48% Si, 7,85 Al, 44,77 Ca, 5,79 Mg, 13,68 K, 1,33 Na. Yoshida faßt das Gummi als ein K-Ca-Mg und Al-Salz der Arabinsäure auf.

Die Gummilösung reduziert nach der Inversion Fehling'sche Lösung. Es entsteht Dextrose.

Das Trocknen des Lackes beruht auf der Einwirkung einer „diastatischen Substanz" auf die Urushinsäure. Die diastatische Substanz soll zu 3—8% in dem Ki-urushi enthalten sein, durch Kochen angeblich koagulieren, jedenfalls nach dem Kochen nicht mehr diastatische Wirkung zeigen. Yoshida sagt nicht wie er sie rein dargestellt hat. Er teilt aber eine Analyse mit:

C = 63,44, H = 7,41, N = 4,01, Asche 1, 2.

Daß die mit Alkohol ausgezogene Urushinsäure die Eigenschaft an feuchter Luft einzutrocknen nicht besitzt, beobachtete auch Rein (1874). Yoshida

[1]) Die Bemerkung Yoshidas, der Körper sei in den gleichen Lösungsmitteln löslich wie Urushinsäure, ist unrichtig.

hat dann durch zahlreiche Versuche gezeigt, daß das Trocknen des Lackes am besten bei einer Temperatur von 20—30° (also in warmer Sommertemperatur) in einer feuchten Atmosphäre bei Anwesenheit von Sauerstoff erfolgt. Schon bei 55—59° erfolgt das Trocknen erst nach 24 Stunden, über 60° überhaupt nicht, in trockener Luft, in trockenem O, H, CO_2, N trocknet der Lack (bei 13—15°) nicht, am raschesten in einer Atmosphäre feuchten Sauerstoffes.

Die Lackierer trocknen am liebsten bei Regen im Sommer in mit feuchten Tüchern ausgeschlagenen Kästen oder Schränken.

Um die Einwirkung der „diastatischen Materie" auf die Urushinsäure festzustellen hat Yoshida folgende Versuche angestellt. Er analysierte:

	In gewöhnlicher Weise erhärteten Ki-urushi, bei 100° getrocknet			und	vor dem Eintrocknen auf dem Wasserbade gekochten Ki-urushi		
			Mittel				Mittel
C	= 70,91	70,84	70,85		75,47	75,61	75,54
H	= 8,55	7,90	8,22		8,93	9,01	8,97
N	= —	—	0,092		—	—	0,11
Asche	= —	—	0,032		—	—	0,21
O	= —	—	20,52		—	—	15,17.

Er schließt aus diesen Analysen, daß der Lack beim normalen Erhärten Sauerstoff aufnimmt, und zwar jedes Molekül Urushinsäure ein Atom O, und daß aus der Urushinsäure = $C_{14}H_{18}O_2$ eine Oxyurushinsäure = $C_{14}H_{18}O_3$ entsteht.

Yoshida hat dann diese Oxyurushinsäure durch Erhitzen der Urushinsäure mit Chromsäuremischung dargestellt. Das Produkt bildete nach dem Auswaschen mit Alkohol ein braunes Pulver, das folgende Analysenzahlen lieferte:

	Gefunden:		Mittel	Berechnet für $C_{14}H_{18}O_3$:
C	= 71,55	71,50	71,52	71,79
H	= 8,32	8,13	8,23	7,69
O	= —	—	20,25	20,52.

Oxyurushinsäure ist sehr stabil, wiedersteht allen Reagentien und ist unlöslich in allen Lösungsmitteln.

In neuerer Zeit hat dann Bertrand[1]) den japanischen Lack untersucht, vornehmlich mit Rücksicht auf das in ihm enthaltene Enzym, das er Laccase nannte.

Bertrand fällt die wässerige Lösung mit Alkohol und nennt die Fällung Laccase. Er fällt die alkoholische Lösung mit Plumb. acetic. und zerlegt mit Schwefelsäure, das Produkt nennt er Laccol. Es ist ölig und nach seiner Auffassung „même à l'état de vapeur" giftig. Es wird an der Luft braunrot und verharzt. Durch Alkalien wird es schwarz unter Sauerstoffabsorption. Eisenchlorid färbt erst grün und gibt dann einen schwarzen

[1]) Rech. sur la laccase, nouveau ferment soluble a propriétés oxydantes. Ann. chim. phys. VI ser. 12 (1897), p. 115. Rech. sur le latex de l'arbre à laque du Tonkin. Soc. chim. XI, 1894, p. 614 und 717.

Niederschlag. Es reagiert wie ein mehratomiges Phenol. Durch Laccase und Sauerstoff wird es schwarz.

Laccase ist weiß, amorph, sehr löslich in Wasser, auch löslich in Glyzerin, unlöslich in starkem Alkohol. Bertrand's Laccase besteht fast ganz aus einem Gummi. (!) Sie färbt sich daher mit HCl und Orcin violett; gibt mit HNO_3 Schleimsäure, bei der Hydrolyse mit verdünnter Säure Galaktose und Arabinose. Sie ist sehr hygroskopisch. Sie enthält Asche, reich an Mangan und enthält auch N. Mit Natronkalk erhitzt, liefert sie angeblich Ammoniak (= 0,44 % N). Es ist dem Gummi also sehr wenig Enzym (Laccase im engeren Sinne) beigemischt; wenn man die Zusammensetzung der Eiweißkörper bei der Berechnung zu Grunde legt etwa 2,5 %.

Bertrand's Laccase hatte folgende Zusammensetzung:

H_2O (getrocknet bei 120°) . . .	7,4
Gummi (Araban und Galaktan) .	84,95
Laccase (N = 0,4 %)	2,5
Asche	5,17.

Laccase wirkt nicht auf Stärke, Pektin, Saccharose, Amygdalin, Sinigrin, Fibrin. Dagegen führt sie Hydrochinon in Chinon und — unter CO_2-Abscheidung — Pyrogallol in Purpurogallin über und oxydiert, ebenfalls unter CO_2-Abscheidung, Gallussäure und Tannin. Ueberhaupt erweisen sich nur die Phenole mit wenigstens zwei Hydroxylen oder zwei NH_2-Gruppen in o- oder p-Stellung als durch Laccase + Sauerstoff oxydabel.

Laccase ist in vielen Pflanzen enthalten (in Dahliaknollen, Kartoffeln, Spargel, Gardenia, roten und gelben Rüben, Aepfeln, Birnen, Quitten, Kastanien, Luzerne, Klee, Pilzen, in vielen saftigen Früchten, in Blüten und Blattorganen)[1]), besonders in den in lebhafter Entwickelung befindlichen Pflanzenteilen.

Eine besondere Bedeutung schreibt Bertrand dem Mangangehalte der Laccase zu[2]) — die Asche derselben enthält 2,5 % Mangan —, ja er glaubt, daß die Oxydationswirkung der Laccase von der Menge des in ihr enthaltenen Mangans abhängig ist und nur manganhaltige Laccase oxydierend wirke[3]).

Darin, daß der Lack „schon durch seine Ausdünstung" die Lackkrankheit hervorrufe, stimmen alle Autoren überein (vergl. weiter unten).

Die Ansicht, daß zur Oxydation der „Lacksäure", d. h. zur Erhärtung und Braunschwarzfärbung des Lackes außer Laccase, Sauerstoff und Feuchtigkeit auch das Licht erforderlich sei, wie z. B. noch Rein behauptet, ist neuerdings wieder durch Versuche von Wiesner[4]) widerlegt worden; aber schon lange vorher (1879) hatte Ishimatsu das Irrige dieser Ansicht durch einwandfreie Versuche nachgewiesen[5]).

---

[1]) Bourquelot et Bertrand, Les ferments oxydants dans les champignons. J. ph. 1896, 3, 97. Bertrand, Sur la recherche et la presence de la laccase dans les végétaux. C. r. 120, p. 266; 121, p. 166 (1895) u. a.

[2]) Bertrand, Sur l'intervention du manganèse dans les oxydations provoquées par la laccase. J. ph. 1897, 5, 545. Compt. rend. 124, 1032.

[3]) Die gleiche Rolle soll bei der Pectase das Calcium spielen.

[4]) Rohstoffe des Pflanzenreichs 1900, S. 299.

[5]) Mem. of the Manchester liter. and philos. Soc. 3. Ser. 7, p. 249.

Nach einer von Rein ausgeführten mikroskopischen Untersuchung des Lackes ließ derselbe neben wenigen farblosen, in Wasser löslichen Kügelchen zahlreiche kleinere und dunkelere in Alkohol lösliche Kügelchen erkennen, eingebettet in eine amorphe bräunliche Masse. Wiesner fand in dem eingetrockneten Lack auch einige besonders mit dem Polarisationsmikroskop sichtbare helle doppelbrechende Krystalle.

Das spezifische Gewicht schwankt: Yoshida fand es bei gutem Japanlack = 1,002, bei schlechtem = 1,038. Linsbauer fand es bei Rhus-Compagnie Lack = 1,057.

Eigene Untersuchung.

Der von uns untersuchte Ki-Urushi stammte aus zwei Quellen. Das eine Muster hatte uns Herr Forstrat Shirasawa in Tokio gesandt, das andere erhielten wir von der Rhus-Compagnie in Frankfurt a. M. Beiden sei auch an dieser Stelle unser Dank ausgesprochen. Beide Muster stimmten miteinander überein. Es war filtrierter Ki-Urushi d. h. also Ki-shô-mi. Volle, gut verstöpselte Flaschen kann man jahrelang aufheben, ohne daß sich der Lack verändert; an der Luft fängt er nach kurzer Zeit an, sich zu bräunen und bedeckt sich mit einer braunschwarzen Haut, die den Rest des Lackes vor weiterer Veränderung schützt. Die Haut ist gänzlich unlöslich in allen Lösungsmitteln.

Das Produkt wurde erst mit Alkohol, dann mit kaltem Wasser behandelt. Es lieferte folgende Zahlen.

In Alkohol löslich	72,40%
In Wasser löslich	4,05„
Rückstand	2,35„
Wasser	21,20„.

Die Untersuchung ergab:

Yoshida's Urishinsäure oder Lacksäure, d. h. der alkohollösliche Anteil des Lackes, das Laccol Bertrand's, ist ein Gemisch. Sie läßt sich trennen in einen petrolätherlöslichen Anteil (78%) und einen petrolätherunlöslichen (22%). Der petrolätherlösliche Teil läßt sich wieder in drei Körper trennen. Einer derselben ist ein nicht flüchtiges Gift. Gummi und Enzym lassen sich dagegen nicht quantitativ trennen. Außerdem enthält der Lack Essigsäure.

Der Lack ist hellgraugelblich und hat die Konsistenz eines Balsams. Er dunkelt, der Luft ausgesetzt, schnell. An der Oberfläche bildet sich bald eine undurchlässige Haut, die weitere Veränderungen verhindert. Das Dunkelwerden des Lackes ist die Folge der Einwirkung der Laccase auf die Primärharze in Gegenwart von Wasser

und Luft. Auch andere Mittel, z. B. Alkalien, können ein Dunkelwerden bewirken. Ueberzieht man z. B. ein Stück Holz mit dem Originallack, ein zweites mit sterilisiertem Lack, ein drittes mit sterilisiertem Lack, dem etwas Kalihydrat zugesetzt worden war, und bedeckt alle drei mit feuchtem Filtrierpapier, so wird das erste schnell dunkelbraun und in 24 Stunden hart und fast schwarz, das zweite bleibt unverändert, das dritte wird sogleich schwarz, bleibt aber mehrere Tage weich.

Der unoxydierte Anteil des Harzanteils soll im folgenden als Urushin, der oxydierte als Oxyurushin bezeichnet werden, da die Fällbarkeit durch Metallsalze kein ausreichender Grund ist, die Körper als Säuren anzusprechen.

Das Harz (Lackharz).

A. Der alkohollösliche Anteil.

Trennungsversuche.

Um nun den Lack unter möglichstem Luftabschluß mit Alkohol extrahieren zu können, wurde er in ein mit ihm fest verbundenes, starken Alkohol enthaltendes Gefäß mittelst der Pumpe in der Weise hinübergesaugt, daß eine Glasröhre bis auf den Boden tauchte und der Lack also direkt vom Boden des Gefäßes in den Alkohol gelangte.

Die alkoholische Lösung war stark sauer und roch eigenartig. Sie wurde filtriert und der Alkohol abgezogen. Der ölige Rückstand wurde mit Wasser gewaschen. Die wässerige Lösung gab mit KOH neutralisiert und erhitzt einen feinen schwarzen Niederschlag. Derselbe wurde abfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Der Rückstand gab alle Reaktionen der Essigsäure (Kakodyl, Essigäther etc.). Der Lack enthält also Essigsäure. Der schwarze Niederschlag wurde durch Salzsäure rot, war aber unlöslich in allen Lösungsmitteln. Er ist offenbar nichts anderes als das Oxyurushin, das, wie wir später sehen werden, sich immer aus dem Lack bildet. Es gelangt dasselbe dadurch in die wässerige Lösung, daß der unoxydierte Lack, das Urushin, sich teilweise in Essigsäure löst.

Destilliert man den Lack mit Wasser, so geht neben einer Spur einer öligen Substanz ein essigsäurehaltiges Destillat über.

Der durch Extraktion des Lackes mit Alkohol und Eindampfen der Lösung erhaltene Harzrückstand wurde mit Aether behandelt und die ätherische Lösung mit Soda ausgeschüttelt. Die Karbonatlösung wurde zuerst grün, dann braun. Sie wurde durch Erhitzen vom Aether befreit und mit Salzsäure angesäuert. Es fiel ein rötlichbrauner Niederschlag. Derselbe war aber nach dem Auswaschen und Trocknen

nicht mehr völlig löslich in Aether, sondern z. T. in Oxyurushin verwandelt. Die mit Soda erschöpfte ätherische Lösung wurde mit 1% KOH ausgeschüttelt. Die abgetrennte alkalische Lösung war tief braungrün und wurde bald braun. .Salzsäure gab einen rotbraunen Niederschlag, der aber ebenfalls nicht mehr ätherlöslich war, also auch z. T. in Oxyurushin verwandelt war. Wendet man dann zum Ausschütteln der Aetherlösung eine 5%ige KOH-Lauge an, so bildet sich im Aether ein schwarzer Niederschlag. Die Lauge ist dunkelbraungrün und gibt ebenfalls mit Salzsäure vornehmlich Oxyurushin. Auf diese Weise läßt sich durch vielmaliges Ausschütteln mit Alkali ein Teil des Harzes aus dem Aether entfernen.

Der im Aether entstandene Niederschlag wurde mit Salzsäure erhitzt und gewaschen. Er war nicht mehr in Aether löslich, also auch schon in Oxyurushin verwandelt.

Im Aether bleibt der Hauptteil des Harzes zurück. Es ist also nur ein kleiner Teil in Alkali löslich.

Einem anderen Teile der alkoholischen Harzlösung, der von Essigsäure befreit worden war, wurde alkoholisches Bleiacetat hinzugefügt. Der graue Niederschlag wurde mit Alkohol ausgewaschen, in Alkohol mit H_2SO_4 zerlegt, die Schwefelsäure mit Bleikarbonat entfernt. Nach dem Eindampfen wurde ein dunkelbrauner öliger Rückstand erhalten.

Zum Filtrate vom Bleiacetatniederschlag wurde Bleiessig hinzugesetzt. Es entstand ebenfalls ein grauer Niederschlag, der nach dem Zerlegen ebenfalls einen braunen öligen Körper lieferte. Derselbe war aber heller.

Das Filtrat vom Bleiessigniederschlage war noch von bräunlicher Farbe. Es wurde mit H_2SO_4 entbleit, mit Bleikarbonat von der Säure befreit. Das Filtrat wurde konzentriert und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether gab einen Rückstand, der in Akohol gelöst mit Bleiacetat und Bleiessig ausgefällt werden konnte.

Bleiacetat lieferte auch aus der ursprünglichen Alkohollösung schließlich ölige Produkte verschiedener Farbe und verschiedener Flüssigkeit. Bleisubacetat ist im allgemeinen ein besseres Niederschlagsmittel als Bleiacetat.

Solange Essigsäure vorhanden ist, erfolgt die Fällung schlechter. Die Fraktionen nehmen in der Farbe und Viskosität ab. Nur die letzten Fraktionen sind giftig. Dies zeigt, daß der alkoholische Auszug zwei oder mehr Substanzen enthält. Keinesfalls trennen die Bleiacetate diese Substanzen quantitativ.

Die vom Blei abgetrennten Substanzen färben sich alle mit Alkali grün bis schwarz. Die Farbe verändert sich mit der Konzentration der Lösung und der Stärke des Alkalis.

Der ölige Rückstand des ursprünglichen alkoholischen Auszuges löste sich nicht in allen Verhältnissen in CS_2, Methylalkohol, Amylalkohol, Petroläther (unter 60°). 1 T. Rückstand in 7 T. Petroläther gelöst, gibt eine klare Lösung (weiteres Hinzufügen von Petroläther gibt eine Trübung). Gießt man diese Lösung in 55 T. Petroläther, so entsteht ein dicker brauner Niederschlag. Dieser Niederschlag wurde nun wieder in wenig Petroläther gelöst und die Lösung in viel Petroläther gegossen und diese Operation mehrfach wiederholt. Die nunmehr in Petroläther unlöslich gewordene Fällung wird mit Petroläther solange gewaschen, bis die Flüssigkeit farblos abläuft.

Man kann also durch Petroläther eine Trennung des Harzes in zwei Anteile bewirken, in einen petrolätherlöslichen und einen petrolätherunlöslichen, doch muß die Operation öfter wiederholt werden. Eine weitere Trennung des petrolätherunlöslichen Anteils läßt sich durchführen, wenn man den Körper in Aether löst und mit Methylalkohol ausfällt. Man erhält dann einen in Methylalkohol löslichen und einen darin unlöslichen Anteil.

Alle diese Körper verändern sich, wenn man sie löst und die Lösung stehen läßt.

Der petrolätherlösliche Anteil wird durch Luft und Licht verändert. Er verliert allmählich teilweis seine Löslichkeit in Petroläther.

1. Der in Petroläther lösliche Teil war löslich in Aether, Chloroform, Alkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, CS_2, Benzol, Toluol, Xylol, Aceton, Toluidin, Pyridin, Chinolin, Kohlenstofftetrachlorid, Amylacetat, Essigäther, Nitrobenzol, Terpentinöl, Essigsäure und 80 % Chloral.

2. Der in Methylalkohol lösliche Anteil löste sich in allen übrigen Lösungsmitteln, außer Petroläther.

3. Der in Methylalkohol unlösliche Teil war löslich in Aether, unlöslich in Benzol, Toluol, Xylol, Alkohol, Amylalkohol, CS_2, Terpentinöl, Kohlenstofftetrachlorid, Essigsäure und 80 % Chloral.

Ein Teil des in Methylalkohol unlöslichen Anteils wird allmählich durch die Operation unlöslich in Aether. Der in Aether unlösliche Teil war auch in allen übrigen Lösungsmitteln unlöslich.

Der in Petroläther lösliche Anteil kann durch Alkohol getrennt werden. Setzt man zu der Lösung in 8 T. Petroläther 4 T. Alkohol und schüttelt, so trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten. Die obere Petrolätherschicht wird mit Alkohol ausgeschüttelt, solange als der Alkohol etwas aufnimmt. Die Petrolätherschicht enthielt einen öligen ungiftigen, in Alkohol unlöslichen Körper.

Die alkoholische Lösung wird mit Petroläther ausgeschüttelt. Der Rückstand der alkoholischen Lösung ist etwas gallertig. Aus diesem nimmt Petroläther, in geringer Menge zugesetzt, etwas auf. Beide Substanzen sind giftig.

Sämtliche bisher erwähnten Körper werden in alkoholischer Lösung durch Bleiacetat, Bleiessig, Silbernitrat, Merkuronitrat, Kupferacetat, Eisenchlorid gefällt. Die Niederschläge sind schwarz, mit Ausnahme der Bleifällungen.

Alle oben erwähnten Körper werden durch die Hydrate und Karbonate der Alkalien, sowie durch Barythydrat und Calciumhydrat schwarz mit einer Nuance von grün oder blaugrün. Erhitzt man sie trocken mit KOH, so entwickeln sie ein Gas, das Lackmus bläut und einen mit Salzsäure angefeuchteten Fichtenspan rötet. Sie geben alle die Pyrrolreaktion. Nach der Methode von Lassaigne läßt sich Stickstoff in ihnen nicht nachweisen.

Aus den vorstehenden Versuchen ergibt sich, daß der von Yoshida und Korschelt untersuchte und analysierte Körper, die Urushinsäure, ein Gemisch ist, das sich durch Petroläther, Methylalkohol, Aether, Bleiacetat und -subacetat und Alkalien in mehrere Anteile trennen läßt. Keiner der Anteile war aber krystallinisch zu erhalten und alle zeigen das Bestreben sich zu verändern, in Lösungsmitteln, in denen sie früher löslich waren, unlöslich zu werden. Besonders Alkalien verändern die Substanzen rasch.

Es blieb also nichts anderes übrig, als die durch möglichst indifferente Lösungsmittel getrennten Körper im amorphen Zustande einer vergleichenden Untersuchung zu unterwerfen.

Vergleichende Untersuchung der einzelnen Substanzen des alkohollöslichen Anteils des Harzkörpers.

1. Der in Methylalkohol lösliche Anteil (s. oben) wurde auf Glasplatten ausgebreitet und im Trockenschranke getrocknet. Die Substanz wurde schließlich fest und konnte gepulvert werden.

Aether löste von dem Körper etwas. Dampfte man aber die Lösung ein und trocknete den Rückstand, so war derselbe nun unlöslich in Aether.

Der Körper enthielt etwas Asche (Si, Al und etwas Ca), die auch durch Kochen mit Salzsäure nicht ganz entfernt werden kann.

Die Analyse der bei 105° getrockneten Substanz ergab:

0,283 gaben 0,2045 H_2O und 0,7452 CO_2.
0,3268 „ 0,2288 „ „ 0,8457 „

			Mittel
C	= 71,808	71,51	71,659
H	= 8,01	7,85	7,93
N	= 1,57	1,646	1,608
Asche	= 0,600	—	—

Eine andere Probe derselben Substanz wurde in Alkohol gelöst, dazu NaOH gesetzt und bis zur Verdunstung des Alkohols erhitzt. Der reichliche schwarze Niederschlag wurde durch Auswaschen mit H_2O vom Alkali befreit und dann mit HCl gekocht. Dadurch wird die schwarze Farbe in rötlichbraun verändert. Dann wurde die Säure ausgewaschen, der Körper bei 105° getrocknet und analysiert.

0,2436 gaben 0,1718 H_2O und 0,644 CO_2.
0,222 „ 0,1534 „ „ 0,5814 „

			Mittel
C	= 71,72	71,418	71,569
H	= 7,888	7,773	7,830
N	= 0,49	0,560	0,525
Asche	= 1,08	1,06	1,070.

2. Die Substanz, unlöslich in Methylalkohol und unlöslich in Aether, wurde mit HCl 4 Stunden erhitzt, um die Asche zu entfernen. (Es gelang dies aber nicht vollständig.) Dann mit H_2O ausgewaschen, bei 105° getrocknet und analysiert.

0,388 gaben 0,2881 H_2O und 1,0232 CO_2.

C	= 71,896
H	= 8,303
N	= 1,680
Asche	= 0,400.

3. Die Substanz, unlöslich in Methylalkohol und löslich in Aether, wurde auf Glasplatten im Trockenschrank getrocknet. Dadurch wurde sie unlöslich in allen Lösungsmitteln.

0,3606 gaben 0,295 H_2O und 0,971 CO_2.

C	= 73,430
H	= 9,145
N	= 1,850
Asche	= 0,451.

4. Eine zweite Probe der gleichen Substanz (3) wurde in Aether gelöst und Alkohol hinzugefügt, durch NaOH niederschlagen, während 2 Stunden auf dem Dampfbade erhitzt, dann das Alkali ausgewaschen, 4 Stunden mit HCl erhitzt, ausgewaschen und bei 105° getrocknet. Die Analyse ergab:

0,2074 gaben 0,194 H_2O und 0,5482 CO_2.

C	= 72,08
H	= 10,46
N	= 0,74
Asche	= 1,02.

Ein Teil der in Petroläther löslichen Substanz wurde in Alkohol aufgelöst, eine starke Lösung von NaOH hinzugefügt und erhitzt. Es entstand eine zusammenklebende schwarze Masse auf der Oberfläche, darunter befand sich eine Emulsion. Aus letzterer scheiden sich beim Erkalten ölige Kügelchen ab. (Aether und Petroläther lösen einen großen Teil des Niederschlages und die öligen Kügelchen.) Setzt man zu der Flüssigkeit noch mehr NaOH und erhitzt wieder 2 Stunden, so bildet sich ein schwarzer Niederschlag und es entsteht darüber eine klare Lösung. Setzt man dann Wasser hinzu, so wird die Flüssigkeit trübe und unfiltrierbar. Sie klärt sich aber durch Kochsalzzusatz. Der Niederschlag wird mit Kochsalzlösung ausgewaschen, mit HCl erhitzt (er wird dadurch rötlich braun), mit H_2O gewaschen, getrocknet und gepulvert, dann mit Aether erschöpft (Aether löst $^1/_3$). Der in Aether unlösliche Rückstand, der auch in allen übrigen Lösungsmitteln unlöslich ist, wurde bei 105° getrocknet und analysiert.

0,366 gaben 0,2628 H_2O und 0,945 CO_2.
0,3016 „ 0,213 „ „ 0,7855 „

			Mittel
C	= 70,96	71,032	70,996
H	= 8,03	7,899	7,964
N	= 0,24	0,25	0,245
Asche	= —	—	1,200.

Der in Aether lösliche Teil war dunkel und in Lösung kräftig rot. Wenn man den Aether freiwillig verdampfen und den Rückstand stehen ließ, so wurde auch hier ein Teil in allen Lösungsmitteln unlöslich. Dieser mit Aether extrahiert und bei 105° getrocknet, lieferte folgende Analysenzahlen:

0,3104 gaben 0,2387 H_2O und 0,7983 CO_2.
0,2394 „ 0,190 „ „ 0,6222 „

			Mittel
C	= 71,012	70,897	70,954
H	= 8,596	8,877	8,736
N	= —	0,850	—
Asche	= —	—	0,210.

Die ätherische Lösung von obigem freiwillig verdunstet, liefert einen Rückstand, der in Aether und Alkohol löslich bleibt. Selbst wenn er mehrere Tage steht und selbst wenn man Lösung und Ver-

dunstung mehrmals wiederholt. Beim Erhitzen auf 100° wird er aber (wie der vorige) unlöslich in allen Lösungsmitteln. Die Analyse ergab:

0,329 gaben 0,2501 H_2O und 0,8874 CO_2.
0,3374 „ 0,2588 „ „ 0,9121 „

			Mittel
C	= 73,554	73,721	73,637
H	= 8,503	8,579	8,541
N	= —	—	1,200
Asche	= —	—	0,160.

Im folgenden sind die Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt.

A. Anteil in Petroläther unlöslich.

Löslich in Methylalkohol.

	C	H	N	Asche
1. In Methylalkohol löslich, getrocknet	71,659	7,930	1,608	0,600
2. In Methylalkohol löslich, niedergeschlagen mit NaOH	71,569	7,830	0,490	1,070

Unlöslich in Methylalkohol.

3. In Aether unlöslich	71,896	8,306	1,680	0,400
4. In Aether löslich, getrocknet .	73,430	9,145	1,850	0,451
5. In Aether löslich, niedergeschlagen durch NaOH . . .	72,080	10,460	0,740	1,02

B. Anteil in Petroläther löslich.

6. In Petroläther löslich, niedergeschlagen durch NaOH, unlöslich in Aether	70,996	7,966	0,245	1,200
7. In Petroläther löslich, niedergeschlagen durch NaOH, anfangs löslich in Aether, wird durch Verdampfen unlöslich	70,954	8,736	0,85	0,210
8. In Petroläther löslich, niedergeschlagen durch NaOH, löslich in Aether, wird unlöslich beim Erhitzen	73,637	8,541	1,20	0,160
Yoshida's Oxyurushinsäure . . .	71,52	8,23	—	—
Yoshida's Urushinsäure	77,05	9,01	—	—

Die in Aether lösliche Substanzen (4 und 5) bilden weniger als 1% des Rückstandes der alkoholischen Lösung, d. h. des löslichen Harzanteiles des Japanlackes. Daher konnte nur eine Analyse gemacht werden. Ebenso ist nur ein geringer Prozentsatz von No. 8 vorhanden, die Hauptmasse des Harzanteiles des Lackes wird von den Substanzen 1,

(2), 6 und 7 gebildet. Es ist vom Harze etwas mehr in Petroläther löslich, wie in Petroläther unlöslich.

Die wichtigste Eigenschaft des japanischen Lackes ist der Luft, dem Licht, allen Lösungsmitteln und Chemikalien zu widerstehen. Die vorstehenden Untersuchungen zeigen, daß auch Alkalien und Säuren das Lackharz in eine gänzlich unlösliche Form verwandeln. Das Endprodukt scheint, wie die Analysen zeigen, immer dasselbe zu sein, ob die Umwandlung durch das Enzym oder durch anorganische Reagentien erfolgt.

	C	H	N	Asche
Mittel aus 1 und 3 erhalten durch Trocknen	71,777	8,118	1,644	0,5
Mittel aus 2, 6, 7, niedergeschlagen durch NaOH	71,173	8,177	0,528	0,82
Yoshida's Substanz mit Chromsäure erhalten	71,52	8,280	—	—
Yoshida's erhärteter Lack . . .	70,85	8,22	0,092	0,032

Yoshida nannte den oxydierten Körper Oxyurushinsäure und gab ihm die Formel $C_{14}H_{18}O_3$. Sie besitzt aber nicht die Eigenschaft einer Säure. Sie mag daher besser als Oxyurushin bezeichnet werden. Die Analysen Yoshida's stimmen mit den unserigen ziemlich gut überein, was C und H betrifft, den Stickstoff hat Yoshida übersehen.

Daß Oxyurushin Stickstoff enthält, ist zweifellos. An eine Verunreinigung mit Laccase kann nicht wohl gedacht werden, da diese in Alkohol und Petroläther unlöslich ist. Auch alle anderen Eiweißkörper würden bei der obigen Behandlung teils abgetrennt, teils durch Lösung entfernt werden. Der Stickstoff muß also wohl zu der Substanz selbst gehören. Nun wäre jedoch noch die Frage zu diskutieren, ob nicht der Stickstoffgehalt daher rührt, daß das Enzym auf das Urushin bereits eingewirkt und mit diesem eine Verbindung gebildet habe. Dem ist entgegenzuhalten, daß erstlich die Enzyme sich nicht mit den Körpern verbinden, auf die sie wirken, sondern sich als echte Katalysatoren verhalten. Sodann ist ja dem Enzym im vorliegenden Falle garnicht Gelegenheit gegeben worden, auf das Urushin einzuwirken, denn der Lack wurde unter Ausschluß der Luft in überschüssigen absoluten Alkohol direkt hinübergesaugt. Das in Gegenwart von Luft und Wasser wirkende Enzym konnte also nicht reagieren. Daß es in der Tat nicht reagiert hat, zeigt ja auch die Löslichkeit des Harzanteils in Alkohol. Das Oxyurushin, das Produkt der Harzoxydation, ist, wie wir sahen, unlöslich in allen Lösungsmitteln. Er-

halten wir also einen in Alkohol löslichen Teil, so kann in diesem sich die Oxydation noch nicht vollzogen haben.

Das sind die Gründe, die uns veranlassen, anzunehmen, daß der Stickstoffgehalt des Urushins und Oxyurushins weder von beigemengtem Enzym, noch von einem Reaktionsprodukte des Enzyms und der Harzsubstanz herrührt, sondern dem Körper selbst eigen ist.

Immerhin ist nicht zu leugnen, daß es nicht ganz ausgeschlossen ist, daß etwas Enzym mit in die alkoholische Lösung übertritt. Denn wir wissen durch Dastre[1]), daß es Enzyme gibt, die noch in 50—60% Alkohol löslich sind. Doch sind petrolätherlösliche Enzyme unbekannt. Auch spricht der verhältnismäßig hohe Prozentgehalt an Stickstoff und die relative Konstanz desselben bei allen gleichbehandelten Präparaten gegen eine mechanische Beimengung. Verdächtig bleibt immerhin der Stickstoffverlust beim Behandeln mit Alkalien.

Der Stickstoff konnte nicht mit Hilfe der Kjeldahl'schen Methode bestimmt werden. Es mußte daher die Dumas'sche Methode benutzt werden. Die Resultate waren gut übereinstimmend.

Die Versuche, aus den Ergebnissen eine Formel zu berechnen, führten vorläufig zu keinem befriedigenden Resultate. Nicht in Betracht können die Analysen kommen, die mit Material vorgenommen wurden, welches mit Alkalien in Berührung gekommen war (2, 6, 7). Wie die Stickstoffbestimmungen zeigen, erleidet die Substanz bei Behandlung mit Alkalien Stickstoffverlust.

Legt man die Analysen der Körper zu Grunde, die nicht mit Alkalien in Berührung gekommen waren (1 und 3), so ergibt sich folgendes:

	Gefunden:	Berechnet für aschefreie Substanz:	Berechnet für $C_{102}H_{138}N_2O_{19}$:
C	= 71,777	72,137	72,206
H	= 8,118	8,156	8,202
N	= 1,644	1,652	1,656
Asche	= 0,5	—	—
O	= —	—	17,936.

Doch ist dieser Berechnung kein großes Gewicht beizulegen. Die Formel ist nur eine vorläufige.

Immerhin darf aus allem der Schluß gezogen werden, daß das Molekül ein hohes ist, und daß der Körper wohl durch innere Polymerisationen entstanden ist.

Das Urushin und Oxyurushin sind jedenfalls die ersten uns bekannt gewordenen Harzkörper, die Stickstoff enthalten. Durch diese Eigenschaft erhält die Substanz eine Sonder-

[1]) Compt. rend. 121 (1895), 899.

stellung, wie ja auch das Sekret selbst, der Japanlack, eine Sonderstellung unter den Sekreten einnimmt.

Erwiesen ist ferner, daß in dem ursprünglichen Sekrete mehrere durch ihre Löslichkeit in Methylalkohol, Petroläther, Aether etc. zu unterscheidende Harzkörper vorhanden sind, das Urushin (die Urushinsäure Yoshida's, das Laccol Bertrand's) also keinesfalls ein einheitlicher Körper ist, daß jedoch bei den verschiedensten Behandlungsweisen schießlich immer ein mehr oder weniger unlöslicher Körper entsteht, der im allgemeinen stets die gleichen Analysenzahlen liefert, und der wohl mit Yoshida's Oxyurushinsäure nahe verwandt oder damit identisch ist.

Bemerkenswert erscheint, daß der ursprüngliche Harzkörper sehr unbeständig resp. sehr leicht oxydabel ist. Am raschesten erfolgt die Oxydation durch die Laccase in Gegenwart von Wasser und Luft, dann aber auch bei der Verarbeitung des von der Laccase abgetrennten Harzkörpers.

Die Eigenart des Oxyurushins erklärt die wertvollen Eigenschaften des Japanlackes, namentlich seine außerordentliche Resistenz gegen nahezu alle Agentien. Es entsteht auf verschiedene Weise, zunächst beim Lackieren durch die Einwirkung der Laccase auf die Primärharze; aber auch bei der Behandlung der letzteren mit Reagentien, beim Eindampfen der Lösungen, beim Trocknen der Lösungsrückstände erhält man immer diesen unlöslichen und resistenten Körper als Endprodukt der Einwirkung. Arbeitet man in saurer Lösung, so ist die Substanz rotbraun, arbeitet man in alkalischer, so ist sie schwarz.

B. Der alkoholunlösliche Anteil.

Der Rückstand des Lackes, der unlöslich in Alkohol und Wasser war, bestand vornehmlich aus erhärtetem Lack. Durch Kochen mit Alkalihydrat und Filtrieren wurde eine dunkelbraune Lösung erhalten, die durch Neutralisieren und Eindampfen einen hygroskopischen Rückstand gab, der in Wasser löslich war, aber unlöslich in Alkohol und Aether.

Alle Versuche, ein krystallinisches Produkt hieraus zu erhalten, mißlangen. Der in Alkali unlösliche Rückstand wurde mit rauchender Salpetersäure erhitzt, die Lösung konzentriert und die Flüssigkeit dann in Wasser gegossen. Der Niederschlag war gummiartig, löslich in Alkohol, aber nicht krystallisierbar. Die wässerige Lösung enthält Oxalsäure, aber keine Pikrinsäure oder Styphninsäure. Auch das Oxyurishin lieferte bei der Oxydation mit Salpetersäure nur Oxalsäure und keine Pikrinsäure oder Styphninsäure.

Die giftige Substanz des Japanlackes (Lackgift) und die sogen. Lackkrankheit (Urushi-Kabure).

Görtz[1]) gibt die folgende Beschreibung der schon Kämpfer bekannten Lackvergiftungen, bei welchen die Idiosynkrasie des Individuums eine wichtige Rolle spielt. Einige Stunden nach der Vergiftung beklagt sich der Patient über eine unangenehme Spannung der Haut, gewöhnlich des Gesichtes, des Hinterkopfes und der Extremitäten. Bald darnach bildet sich ein Oedem an den betreffenden Stellen, kleine rote Punkte werden sichtbar, welche aussehen wie feine Papillen, einen Ausschlag bildend. Die Papillen werden größer und bilden an der Spitze kleine Bläschen, die eine wässerige Flüssigkeit enthalten, worauf feine papillöse Pusteln entstehen.

Rein[2]) beschreibt die Vergiftung wie folgt: Er nennt die Lackkrankheit „eine eigentümliche, weder lebensgefährliche, noch besonders schmerzhafte, immerhin sehr unangenehme Krankheit", die sich zunächst durch gelinde Rötung, Anschwellung der Handrücken, des Gesichtes, der Augenlider, der Ohren, der Nabelgegend und tiefer gelegener Körperteile (Scrotum) bemerklich mache, verbunden mit heftigem Jucken und Brennen, das nach 2—3 Tagen seinen Höhepunkt erreicht und 2—3 schlaflose Nächte verursacht. Dabei treten kleine eiternde Geschwüre auf.

Aehnlich schildert schon Pater d'Incarville die Krankheit.

Rein ist der Ansicht, daß die Krankheit „nicht bloß durch unmittelbare Berührung, sondern auch vornehmlich durch die Ausdünstung des Lackes hervorgerufen werde". Und bereits Kämpfer bemerkt: „Vernix venenatum expirat halitum, ex quo labia tumescunt et caput dolet; unde in deliriendo artifices strophiolo et nares obligant."

Fornet[3]) vergleicht die Symptome mit denjenigen, welche durch Anacardium und Rhus toxicodendron hervorgerufen werden und findet sie sehr ähnlich. Doch ist — das sei hier ausdrücklich hervorgehoben — die Angabe Kämpfers[4]), daß dem Japanlack der Saft von Anacardium beigemengt werde, unrichtig.

---

[1]) Ueber in Japan vorkommende Fisch- und Lackvergiftungen St. Petersburg. med. Wochenschr. 1878, No. 12.

[2]) Japan, Leipzig 1886, S. 293.

[3]) Arch. f. Dermat. u. Syphil. LX, S. 249.

[4]) Kämpfer bemerkt nämlich: „Vernicem Ceres Japonica largitur oppido nobilem et pretiosissimam, sed admodum parcam, ne pro operibus, quae regio construit, sufficeret, nisi prius cum Nam-Rak i. e. Vernice ignobiliore ex Siamo invecta, pro basi illinerentur. Siamensis vernix promitur in provincia Corsama et regno Cambodiae ex arbore Anacardi incolis Tonj Rak, i. e. arbor Rak dicta, cujus fructus officinis nostris Anacardium dictus, Luk-Rak, liquor Nam Rak appellatur."

Rein sagt, daß, wenn man die Lackdosen öffnet, man sorgfältig sein müsse, daß die Gase nicht in Berührung mit dem Gesicht oder den Händen kommen, da der giftige Teil des Lackes flüchtig sei. „Wenn der Lack in geschlossener Schachtel eine Zeitlang eingeschlossen war, wendet selbst der abgehärtete Lackarbeiter sein Gesicht beim Oeffnen des Gefäßes ab, damit ihn die angehäuften Dünste nicht bestreichen.“ Yoshida sagt auch, daß der Lack ein flüchtiges Gift enthält, welches mit Urushinsäure durch Alkohol gelöst wird, welches aber vollständig beseitigt wird durch Trocknen der Urushinsäure. Bertrand bemerkt, daß der Lack mit der größten Vorsicht behandelt werden müsse, da die kleinsten Spuren davon in Dampfform auf den Händen, Armen und dem Gesicht eine starke Rötung hervorrufen, begleitet von intensivem Jucken. Er fügt hinzu, daß diese bösartigen Eigenschaften das Studium des Lackes zu einem sehr unangenehmen machen. Er war genötigt, das Studium wegen individueller Sensibilität zu unterbrechen.

Nach diesen Berichten erschien es uns ziemlich bedenklich, den Lack zu studieren und der eine von uns (St.) hatte dann auch anfangs heftig unter den Symptomen der Lackvergiftung zu leiden, bis ermittelt war, daß das Gift zwar nicht flüchtig ist, aber sehr schwer von den Körperteilen zu entfernen ist, mit denen es einmal in Berührung kam und daher leicht überall hin verschmiert wird.

Die erste Probe befand sich in einer Glasdose mit Metalldeckel, der durch den Lack festgekittet war, letzterer war schwer zu entfernen. Als die Entfernung gelang, entwichen Gase. Nach 36 Stunden zeigte sich (bei St., der das Oeffnen vornahm), ein entzündeter Fleck von 2—3 cm Durchmesser am Handgelenk. Derselbe juckte außerordentlich während einer Woche und verschwand dann. Da wir anfangs annahmen, daß das Gift flüchtig sei, waren wir sehr vorsichtig, nicht mit den Dämpfen in irgend einer Form in Berührung zu kommen. Wir glaubten aber ganz sicher zu sein, daß eine Vergiftung ausgeschlossen sei, wenn der Alkohol von der Lösung des Lackharzes abdestilliert und der Rückstand einige Zeit erhitzt war. Während des Ausschüttelns der Aetherlösung des Lackharzes mit Soda war es schwer die Hände gänzlich von der Berührung mit der Lösung frei zu halten und wir gaben uns auch keine besondere Mühe, sie vor der Berührung zu bewahren, nur wurden sie stets sorgfältig mit Wasser und Seife gewaschen. Indessen der eine von uns (St.) sollte für die Unachtsamkeit hart bestraft werden. Schon nach kurzer Zeit schwoll das Gesicht so stark an, daß die Augen fast geschlossen waren, und die Schwellung erstreckte sich über die Hände, Arme und Glieder bis

zu den Knien. Dabei trat ein höchst unangenehmes Jucken auf im Gesicht, an den Ohren dagegen ein heftiges Brennen. Die Symptome waren so heftig, daß während mehrerer Tage an Schlafen nicht zu denken war. Nach ungefähr einer Woche war das Gesicht wieder normal. Doch dauerte das Jucken an den Gliedern an und sie blieben mit einem feinen Ausschlag bedeckt. Nach einiger Zeit kamen wir zu der Ueberzeugung, daß die Unterwäsche ein Nessushemd geworden, etwas von dem Gifte aufgenommen hatte und trotz öfteren Waschens dasselbe zurückhielt. Im letzten Stadium, ehe der Ausschlag verschwand, erschienen Schuppen.

Keine Besserung oder Linderung wurde erzielt durch Einstreichen mit Zinkoxyd, Alaun, Bleiessig, Bismut. subnitricum, durch Waschungen mit Permanganat, die bei Rhus Toxicodendronvergiftungen benutzt werden, Waschungen mit Borsäurelösung oder mit Borax, Einreiben mit Zinksalbe- oder Bäder. Dagegen wurde Linderung erzielt, wenn man die Stellen mit Vaselin einrieb und dann mit einem Messer vorsichtig abkratzte oder durch Waschungen mit schwach alkalischen Lösungen (NaOH oder Na_2CO_3) oder im Gesicht durch Umschläge mit gesättigter Borsäurelösung.

Der Direktor der dermatologischen Klinik der Universität, Prof. Jadassohn meinte, daß die übrigen Symptome nicht dafür sprächen, daß das Gift flüchtig sei. Er hat dann in seiner Klinik Versuche mit dem Gifte angestellt, besonders an Kaninchen, die für das Gift sehr empfindlich sind. Das Gift wurde 2—3 Minuten in das Innere des Ohres eingerieben. Wenn giftig, erschien die Entzündung in 1—5 Tagen. Die Haut wurde mit Bläschen bedeckt, in ernsten Fällen trat Nekrose der Hautoberfläche ein. Dies dauerte 2—14 Tage, dann nahm sie allmählich ab.

Die Ergebnisse der Untersuchung auf Giftigkeit waren folgende:

1. Sterilisierter Lack, erhalten durch Einstellen desselben in kochendes Wasser während einer halben Stunde, war giftig.

2. Eine alkoholische Lösung des Lackes wurde destilliert, das Destillat war nicht giftig.

3. Nachdem der Alkohol verjagt war wurde weiter destilliert. Es ging ein wässeriges Destillat über, dasselbe war auch nicht giftig.

4. Der Destillationsrückstand aber war außerordentlich giftig.

5. Eine mit Lack gefüllte Flasche wurde stark gekühlt um das Entweichen des Gases beim Oeffnen zu verhindern. Zwei kleine Oeffnungen wurden in den Kork gemacht und in diese mit Baumwolle lose verstopfte Glasröhren eingeführt. Diese Glasröhren wurden dem zuvor befeuchteten Ohre des Kaninchens angedrückt und das Gefäß mit der Hand erwärmt. Das austretende Gas war ungiftig.

6. Das Lackharz war (s. oben) von uns durch Petroläther in zwei Anteile getrennt worden, einen petrolätherlöslichen und einen petrolätherunlöslichen. Nur der petrolätherlösliche Anteil war giftig. Er blieb giftig, auch wenn der Verdampfungsrückstand 4 Monate in einer offenen Schale der Luft ausgesetzt blieb.

Ein anderer Anteil des Rückstandes blieb in einer offenen Flasche über den Sommer hin 10 Monate im Laboratorium stehen. Er war auch dann noch giftig.

Dies alles zeigt, daß das Gift nicht flüchtig sein kann. Die Vergiftungen beim Oeffnen der Gefäße sind nur so zu erklären, daß kleine Mengen Substanz herausgeschleudert wurden.

Das Gift wirkt noch in außerordentlich geringen Mengen. Es ist, da es mit dem Harze vergesellschaftet ist, sehr schwer von der Haut und den Kleidern zu entfernen. Waschen mit Wasser und Seife genügt nicht. Wäscht man z. B. die Hände, die mit dem Lack in Berührung kamen, mit Wasser und Seife und taucht sie dann in verdünnte NaOH, so treten feine schwarze Punkte und Linien noch reichlich auf. Am besten und sichersten geschieht die Reinigung mit einem Gemisch von gepulverter Seife, Bimsstein und Soda und darnach mit Seife und Sand.

Das Gift wirkt merkwürdigerweise nicht auf die innere Handfläche, muß aber wegen der möglichen Verschleppung auch dort entfernt werden.

Durch Zufall kam etwas der Benzollösung in das Auge und auf die Hand. Das Auge wurde gründlich mit Benzin und Alkohol gewaschen, die Hand aber über der Sorge um das Auge während 30 Minuten vergessen, worauf sie dann auch gründlich zunächst mit Benzin, dann wie oben gereinigt wurde. Das Auge kam ohne Schädigung davon, die Hand war jedoch nach 36 Stunden geschwollen, juckte beträchtlich während einer Woche und schuppte dann ab.

Um die Giftigkeit der Substanzen zu prüfen, wurde später in der Weise verfahren, daß ein in der Mitte perforiertes Gummipflaster auf den Arm gelegt und etwas der Substanz auf die offene Stelle gebracht und diese dann wieder, um jedes Verschmieren zu verhindern, mit Pflaster bedeckt wurde.

Da, wie alle Versuche zeigten, die Wirkung des Giftes eine ausschließlich lokale ist, so tritt, wenn die Substanz giftig ist, an der betupften Hautstelle Rötung, Jucken und Pustelbildung ein; nie an einer anderen Stelle des Körpers. Wird nach $^1/_2$—1 Stunde das Pflaster entfernt, die Hautstelle mit Petroläther gewaschen, so tritt, wenn die Substanz giftig ist, ungefähr nach 30 Stunden Rötung

und Jucken ein, dann erscheinen 3—5 Pusteln. Das Jucken dauert meist nur einige Minuten. Es bildet sich, wenn der Reiz verschwunden ist, eine trockene Haut auf der Stelle.

Es war nicht möglich, das Gift in reinem Zustande zu isolieren. Wir erhielten es stets als gelbbräunliches Oel.

Prof. Jadassohn und seine Assistenten Winckler und Schulz, denen wir für ihre freundliche Unterstützung sehr zu Danke verbunden sind, machten 26 Versuche mit von uns isolierten Teilen des petrolätherlöslichen Anteils, denn nur der petrolätherlösliche Anteil ist giftig. Er war von uns durch Ausschütteln der Petrolätherlösung mit Alkohol in zwei Teile getrennt worden. Der alkohollösliche Anteil war giftig, der andere, alkoholunlösliche Anteil war ungiftig. Durch Bleiacetat kann der giftige Anteil wieder geschieden werden. Die Scheidung ist aber nicht quantitativ und dabei unpraktisch.

Pfaff[1]) hat gezeigt, daß das Gift von Rhus Toxicodendron nicht flüchtig ist. Er isolierte das Gift mit Bleiacetat und fand, daß es eine ölige Substanz ist.

Das giftige Prinzip des Japanlackes, das Lackgift, ist mit dem Lackharz so innig verbunden, daß es mittelst Bleiacetat nicht davon zu trennen ist.

Pfaff's Toxicodendrongift war löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Alkohol, unlöslich in Wasser, schon 0,005 mg erzeugten heftige Schmerzen auf dem Vorderarm und Schlaflosigkeit. Er beobachtete (ebenso wie Kunkel) eine gewisse Latenz der Wirkung, indem die Symptome erst nach 4—5 Tagen (nach Kunkel nach 2—3 Tagen) erscheinen.

Das Gleiche haben wir beim Lackgift beobachtet. Und auch wir erhielten schon mit außerordentlich geringen Spuren heftige Wirkungen.

Wahrscheinlich sind die giftigen Substanzen des Lacks und des Rhus Toxicodendron entweder identisch oder nahe verwandt. Pfaff gibt die Formel seines durch Bleiacetatfällung erhaltenen Bleitoxicodendrols auf $C_{21}H_{30}O_4Pb_6$ an. Er nennt die giftige Substanz Toxicodendrol.

Man könnte die giftige Substanz des Japanlackes dementsprechend Verniciferol nennen. Auch dieser Körper war ein Oel. Aber es ist fraglich, ob wir ihn in reiner Form vor uns hatten. Es war nicht möglich eine gute Reinigungsmethode zu finden. Immer geben die Produkte noch die Urushinreaktion mit Alkalien. Wir hätten uns trotz der Gefährlichkeit der Substanz der Reinigung derselben

[1]) On the active principle of Rhus Toxicodendron and Rh. venenata. Journ. of exper. med. 1897, Vol. II, No. 2, p. 181. (Virchow's Jahresber. 1897, I, 397.)

gern unterzogen, aber nach all den Vorversuchen war schließlich das Material nahezu verbraucht.

Nun, für die Praxis genügt es zu wissen, daß das Gift nicht flüchtig ist, durch Erwärmen nicht unwirksam wird und nur lokal wirkt, daher rasch und gründlich von den Stellen entfernt werden muß wohin es gelangt. Alle mit Japanlack arbeitenden Personen werden also gut tun, entweder die Hände durch Handschuhe zu schützen oder sie nach jeder Operation gut mit Sand, Bimsstein, Soda und Seife zu reinigen, niemals aber mit ihnen andere Körperteile zu berühren. Die außerordentlich heftige Erkrankung des einen von uns war hauptsächlich dadurch verursacht worden, daß das ursprünglich nur an den Händen anhaftende Gift durch Kratzen schließlich über den ganzen Körper verbreitet worden war, in Spuren sogar an der Unterwäsche haften blieb und so immer neue Entzündungen hervorrief. Denn es genügen, wie gesagt, Spuren des Körpers, um die Krankheitserscheinungen hervorzurufen.

Es erübrigt noch einige Worte über die Beziehungen des Lackgiftes zum Cardol zu sagen. Daß die Angabe Kämpfers unrichtig ist, daß der Japanlack mit dem Safte von Anacardium gemischt werde, ist schon oben erwähnt worden. Dann aber hat Buchheim behauptet daß die Blätter von Rhus Toxicodendron Cardol enthalten[1]).

Nun, die Cardolvergiftung hat in der Tat einige Aehnlichkeit mit der Lackvergiftung. Cardol erzeugt auf der Haut eine erysipelatöse und pustulöse Dermatitis. Gieseler[2]) erhielt durch Auflegen der Fruchtschalen von Anacardium eine papulöse Hautentzündung, die vom Entstehungsorte sich verbreitete und erst in der zweiten Woche ausheilte. (Dragendorff und Basiner sagen, die Wirkung sei fast ebenso stark wie die des Cantharidins.) Beim innerlichen Gebrauch sah er keine schädliche Wirkung, Basiner[3]) eine viel schwächere. Kunkel[4]) sagt, daß das Gift von Rhus Toxicodendron (und wohl auch Rhus vernicifera) dem Cardol nahestehe. Es erzeuge auch eine enorm starke Hautentzündung. Auch Fornet (s. oben) vergleicht die Wirkung mit der des Cardols.

Nun stehen ja in der Tat Rhus und Anacardium im System sehr nahe bei einander, und die Möglichkeit ist in der Tat nicht ausgeschlossen, daß der gleiche Körper sowohl in Rhus vernicifera wie in Rhus Toxicodendron und den Anacardium- und Semecarpusarten

[1]) Auch die Vanillevergiftungen sind ja bekanntlich irrtümlicherweise auf Cardol zurückgeführt worden.

[2]) Dissertation Bonn 1896.

[3]) Dissertation Dorpat 1881.

[4]) Handb. d. Toxikologie II, 982.

enthalten ist. Zunächst läßt sich aber noch nichts Abschließendes sagen, da noch bei keinem der Produkte die Reindarstellung der Giftsubstanz gelang. Immer erhielt man nur ölige Produkte, die keine Gewähr für Reinheit boten. Die Ansicht, daß es sich um ein flüchtiges Gift handele, ist jedenfalls jetzt beseitigt. Die flüchtige Toxicodendronsäure von Maisch gehört in das Reich der Fabel.

Unverkennbar ist immerhin die Aehnlichkeit der Wirkung zwischen Lackgift und Cardol, doch konnten wir beim Lackgift, z. B. nicht wie Gieseler beim Cardol, eine Verbreitung vom Entstehungsorte aus beobachten. Die Wirkung blieb immer streng lokalisiert. Die verschiedene Empfindlichkeit der einzelnen Personen[1]) gegenüber dem Gifte scheint andererseits nur bei Rhusarten, nicht beim Cardol, beobachtet zu sein.

Das Gummi (Lackgummi) und die Laccase.

Es wird zwar überall angegeben, daß der Japanlack „Gummi" enthalte und Bertrand hat dies auch durch eine Reihe von Reaktionen wahrscheinlich gemacht. Immerhin mußte der vollgültige Beweis doch noch durch eingehendere Untersuchungen erbracht werden.

Zunächst sei bemerkt, daß es auf keine Weise gelingt das Gummi von der Oxydase[2]) quantitativ zu trennen. Die Angabe von Korschelt und Yoshida, daß das Enzym durch Kochen der wässerigen Lösung koaguliert werde und ausfalle, ist nicht richtig. Es wird nur inaktiv, aber fällt nicht aus. Auch alle anderen Versuche das Gummi vom Enzym quantitativ zu trennen, schlugen fehl[3]). Ja es war nicht einmal möglich, den einen von den beiden Körpern rein zu erhalten unter Drangabe des zweiten. Wir hatten gehofft das Gummi dadurch rein zu erhalten, daß wir das Enzym zunächst zerstörten und das Umwandlungsprodukt dann abschieden. Zu dem Zwecke wurde die Substanz mit Eisessig, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure verschiedener Stärke und bei verschiedenen Temperaturen behandelt. Kocht man z. B. die Substanz eine halbe Stunde mit verdünnter Schwefelsäure und fällt dann mit Alkohol aus, wäscht und trocknet, so gibt das Produkt auch jetzt noch die Pyrrolreaktion (s. unten). Auch die

[1]) Kunkel berichtet, daß ein Gärtner des botanischen Gartens in Würzburg ungestraft Rhus Toxicodendron anfassen könne, ein anderer aber bei jeder Berührung eine Hautentzündung bekomme. Bei einem Besuche der Heilpflanzenkulturen in Jenalöbnitz sagten mir die Kultivateure, daß die Blätter von Rhus Toxicodendron (dort „Roß" genannt) nur mit Handschuhen gepflückt werden dürfen. T.

[2]) Bertrand nennt das Gemisch von Gummi und Oxydase Laccase.

[3]) Vergl. Tschirch und Stevens; Pharm. Zentralh. 1905, No. 26.

fraktionierte Ausfällung, die von verschiedenen Autoren angegeben wird, und eine gute Trennungsmethode sein soll, führt nicht zum Ziel. Ebensowenig gelingt es durch Magnesiumsulfat, Ammoniumsulfat und Natriumphosphat das Enzym zu entfernen, und auch Almén'sche Lösung bewirkt keine Trennung. Endlich wurde auch trockene Wärme (100—160°) angewendet, in der Annahme, daß der Eiweißkörper hierdurch vielleicht in eine unlösliche Verbindung übergeführt werden würde, und schließlich die vorher erhitzte Substanz mit Säure gekocht. Aber stets enthielt der ausgefällte Körper beide Substanzen: Gummi und Stickstoffsubstanz, ungefähr in den gleichen Proportionen wie im Ausgangsmaterial. Es gibt z. Z. keine Methode um das Gummi von dem Enzym zu trennen, und es liegt daher die Vermutung nahe, daß es sich hier um eine Verbindung der beiden Körper und nicht um ein Gemisch handelt.

Der Nachweis des Gummis war also nur auf indirektem Wege zu erbringen.

Der in Alkohol unlösliche Anteil des Japanlacks wurde mit Wasser behandelt und die filtrierte Lösung mit Alkohol gefällt. Die Fällung bildete getrocknet ein weißes Pulver. Dies Pulver — ein Gemisch von Gummi und Enzym — wurde auf dem Wasserbade mit dem Zwölffachen starker Salpetersäure oxydiert, dann das Ganze auf 2 T. eingedampft und 2 T. Wasser hinzugefügt. Nach 24 Stunden wurde der weiße krystallinische Niederschlag mit Alkohol und Wasser gewaschen und aus kochendem Wasser krystallisiert. Der Schmelzpunkt von 210° stimmt mit dem der Schleimsäure überein.

Die Analyse ergab:

0,222 gaben 0,1085 H_2O und 0,2844 CO_2.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_8$:
C = 34,48	34,278
H = 4,644	4,796.

Nachdem die Schleimsäure aus dem ersten krystallinischen Bodensatze mit heißem Wasser entfernt war, blieb ein weißes Pulver, unlöslich in heißem Wasser, Alkohol und Essigsäure, löslich in Salzsäure. Es war dies Calciumoxalat. Die Mutterlauge lieferte nach dem Eindampfen und Behandeln mit Aether Krystalle von Weinsäure, die durch ihre Krystallform, durch die Bildung von Weinstein bei Zusatz von Kaliacetat und den beim Verbrennen sich entwickelnden Karamelgeruch identifiziert wurde.

Nun wurde zur Hydrolyse geschritten.

Das Lackgummi wurde mit 2%iger Schwefelsäure am Rückflußkühler 8 Stunden erhitzt, dann die Schwefelsäure mit $BaCO_3$ entfernt. Die Lösung wurde unter vermindertem Drucke verdampft. Es blieb

ein gelblicher Sirup zurück, der nicht krystallisierte, nicht vergor, Fehling'sche Lösung reduzierte und rechts drehte. Alkohol löste nur einen kleinen Teil. Der Rest löste sich in heißem Alkohol. Mit Phenylhydrazin erhitzt, entstand ein reichlicher gelber Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisiert bei 162—164° ohne Gasentwickelung schmolz. Die Krystallnadeln bildeten Drusen. Der Körper war also r-Sorbinazon (Sorbososazon). Die Mutterlauge lieferte Krystalle vom Schmp. 157°. (Beim Schmelzen entwickelte sich Gas.) Das würde auf r + l-Sorbinazon (Sorbososazon) stimmen[1]).

Nach der Methode von Tollens erhitzt, liefert das Lackgummi Furfurol.

Die Analyse des Gummi-Laccasegemisches ergab folgende Zahlen:

0,2626 gaben 0,1424 H_2O und 0,402 CO_2.
0,3464 „ 0,1812 „ „ 0,529 „.

			Mittel
C	= 41,742	41,645	41,693
H	= 6,067	5,581	5,958
N	= 0,630	0,587	0,608
Asche	= 5,180	5,200	5,190.

Bertrand fand 0,44% N in dem „Gummi". Er bestimmte den Stickstoff durch Erhitzen mit Natronkalk und Titrieren des Destillates mit Schwefelsäure. Er nimmt an, daß sich bei der Destillation Ammoniak entwickelt und stellt darnach die Berechnung an. Das ist aber nicht richtig. Wir haben nämlich gefunden, daß sich beim Erhitzen der trockenen Substanz mit festem Alkalihydrat nicht Ammoniak, sondern Pyrrol entwickelt[2]).

Es zeigte sich, daß auf die gewöhnliche Art in der Laccase-Gummimischung der Stickstoff nicht nachzuweisen war. Sowohl die Methode Lassaigne wie ihre Modifikation von Kehrer liefern negative Resultate. Erhitzt man die Substanz mit trockenem Aetzkali und bringt über die Mündung des Probierzylinders ein Stückchen rotes Lackmuspapier, so färbt sich dieses blau und ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan rot. Das Gas riecht nicht nach Ammoniak, sondern nach Pyrrol. Destilliert man dann eine etwas größere Menge der Substanz mit gepulvertem Aetzkali, so erhält man ein Destillat, das alle Reaktionen des Pyrrols gibt. Wird z. B. die Lösung mit

[1]) In der Tabelle der Osazone, die Aloys Müther zusammengestellt hat (Göttingen, Vandenhoeck und Ruprecht, 1903), ist 164° resp. 159° angegeben. Bei 163—164° schmilzt auch l- und d-Erythrososazon, bei 158—160° l-Xylososazon, bei 158—159° Fucososazon, bei 156—159° β-Acrososazon und die Gulososazone, bei 158—160° l-Arabinososazon.

[2]) Pharm. Zentralh. 1905, No. 26.

Salzsäure erwärmt und einige Zeit stehen gelassen, so bildet sich ein feiner roter Niederschlag. Phosphormolybdänsäure erzeugt eine gelbe Fällung, die rasch blau wird. Mit verdünnter Schwefelsäure und Chinon bildet sich ein grüner Niederschlag, Chinon allein erzeugt eine violettrote Farbe. Blutlaugensalz einen dunkelgrünen Niederschlag.

Damit ist erwiesen, daß die Substanz mit Kali Pyrrol entwickelt, also Stickstoff enthält.

Man kann den Stickstoff aber auch auf die Weise nachweisen, daß man die Substanz im Verbrennungsrohre im Schiffchen in einem Sauerstoffstrome erhitzt, nachdem vor die Substanz nur Kupferoxyd, aber keine Kupferspirale in die Röhre eingeführt wurde. Legt man einen mit völlig nitratfreier Natronlauge beschickten Kaliapparat vor, so lassen sich die gebildeten Stickstoffsauerstoffverbindungen leicht in der üblichen Weise (mit Diphenylamin, Brucin, Ferrosulfat) nachweisen.

Zinkstaub eignet sich nicht zu dem Nachweis von Stickstoff. Die Gründe sind von uns an anderer Stelle[1]) erörtert worden.

Die Oxydase, das oxydierende Ferment des Japanlackes, ist noch nicht in reiner Form erhalten worden. Sie teilt dies Schicksal aber mit allen übrigen Enzymen. Denn ein chemisch reines Enzym hat noch niemand in Händen gehabt. Man begnügte sich meist mit sogenannter physiologischer Reinheit. Im Japanlack wird das Enzym von einer Gummisubstanz begleitet, von der es, wie wir oben sahen, quantitativ nicht zu trennen ist. Es ist nun bemerkenswert, daß auch bei anderen Enzymen gummiartige Substanzen als Begleiter angetroffen wurden, die von den Enzymen nicht zu trennen waren. So berichteten Bach und Chodat[2]), daß die von ihnen aus Pflanzen dargestellten Oxydase- und Oxygenase-Präparate stets reichliche Mengen von gummiartigen Substanzen enthielten. Auch Cazeneuve[3]) erhielt die Oxydase des Weines als gummiartige Masse. Ob dies nun daher rührt, daß alle gummiartigen Substanzen wie die Enzyme durch Alkohol fällbar sind, also immer beide zugleich ausgefällt werden, oder ob hier wirklich eine Verbindung zwischen Enzym und Gummi vorliegt, muß durch weitere Untersuchungen aufgeklärt werden. Eine Beziehung zwischen der Menge des Enzyms und der des Gummis konnte von uns nicht aufgefunden werden. Die Reaktion auf Guajaktinktur tritt bei den einzelnen Objekten in sehr verschiedener Stärke ein. Man hat eher den Eindruck, daß das Enzym eine Beimengung des Gummis ist.

---

[1]) Pharm. Zentralh. 1905.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 1904, S. 36.
[3]) Compt. rendus 124 (1897), 406 u. 781.

Durch eine große Zahl von Untersuchungen ist jetzt nachgewiesen, daß die Oxydasen ganz allgemein verbreitete Bestandteile des Pflanzen- und Tierkörpers sind. Zu ihrem Nachweise bedient man sich gewöhnlich der Guajaktinktur, die durch Oxydasen gebläut wird und des Tetramethyl-p-phenylendiamins und Paraphenylendiamins (Wurster), die violett gefärbt werden; dann der Abscheidung des Jods als Jodkalistärke, der Abscheidung von Sauerstoff aus Hydroperoxyd, der Oxydation des Pyrogallols zu Gallopurpurin und des Hydrochinons zu Chinon, ferner der Rotfärbung des Anilinacetates und der Blau-Violettfärbung des α-Naphthols[1]), sowie der Indophenolprobe (Röhmann und Spitzer)[2]) und der Oxydation des Phenolphthalins zu Phenolphthalein (Kastle und Shedd).

Bei einigen Oxydasen treten die Farbenreaktionen direkt ein, bei anderen erst auf Zusatz von Hydroperoxyd (H_2O_2).

Dann ist auch ihre oxydierende Wirkung gegenüber Aldehyden (z. B. Salicylaldehyd, Benzaldehyd, Formaldehyd), Alkoholen (z. B. Methylalkohol, Benzylalkohol, Zucker), Phenolen, Acetonen und Harnsäure zum Nachweise benutzt worden.

Man unterschied demnach zwischen Alkoholasen, Aldehydasen (z. B. die „Salicylase" von Abelous und Biarnés) Phenolasen. Zu letzteren würde die Laccase gehören.

Jedenfalls ist es nötig, die Reaktionen der Oxydasen einem vergleichenden Studium zu unterwerfen. Es muß festgestellt werden, welche Reaktionen von allen, welche nur von einigen wenigen gegeben werden. Erst dann wird sich über die wahrscheinliche Identität oder Nichtidentität der einzelnen Oxydasen etwas Sicheres aussagen lassen. Aso[3]) hat einen Anfang damit gemacht. Erschwert wird aber dieser Weg dadurch, daß oftmals mehrere Oxydasen neben einander vorkommen.

Die ersten, welche die Blaufärbung der Guajaktinktur durch Gummi arabicum beobachteten, waren Göttling[4]) und Boulay[5]). Kurze Zeit darauf fand Planche[6]), daß auch frische Meerrettigwurzel, und Taddey[7]) und Rudolphi, daß Getreidemehl die gleiche Bläuung hervorruft. Rudolphi erkannte, daß die Wirkung durch das „Gluten" hervorgebracht wird bei

---

[1]) Die letzten beiden Reaktionen beschrieb Bourquelot, C. r. 123 (1896), 315.

[2]) α-Naphthol + p-Phenylendiamin + Na_2CO_3.

[3]) Bull. Coll. Agric. Tokio, 5, S. 207.

[4]) Nach Manuale der Pharm. in Bull. de pharm. I, p. 220. (1809).

[5]) Bull. de pharm. I, p. 225, (1809).

[6]) Ebenda II, p. 579, (1810).

[7]) Giornale di Fisic. Chim. 1819.

Gegenwart von Luft, und Wollaston[1]) und Brande[2]) erklärten dementsprechend die Reaktion für eine Oxydation. Planche, dem wir die ausführlichsten Untersuchungen über den Gegenstand verdanken[3]), fand, daß auch schweflige Säure die Färbung hervorbringt, und daß die Reaktion ausbleibt, wenn man die Flüssigkeit kocht. Er erhielt die Bläuung bei den frischen Wurzeln von mehr als 25 verschiedenen Pflanzen. Er führte die Erscheinung auf ein Cyanogen zurück, das in den Pflanzen enthalten ist, das aber beim Erwärmen neue Verbindungen eingeht, die die Bläuung nicht zeigen. Er ist nicht der Ansicht, daß es sich um eine Oxydationswirkung handelt. Bald darauf fand Pagenstecher[4]), daß Guajak auch durch Blausäure und Kupfersalze gebläut wird, Lebreton[5]), daß die gleiche Färbung durch Jodtinktur und Jodsalze, Regimbeau[6]), daß sie auch durch Quecksilberchlorid und Seife, durch Chlor, Brom und Jod, Lodibert[7]), daß sie durch Alkalien und Speichel, Schiff[8]), daß sie durch Salpetersäure hervorgebracht wird.

Schönbein[9]), der mit frischen Pflanzensäften operierte, dachte sich den bei der Reaktion sich abspielenden Vorgang als einen katalytischen, bei dem Sauerstoff durch den Pflanzensaft in ein Gemisch von Antozon und Ozon verwandelt wird, die Wirkung auf Guajak als eine Ozonwirkung. Den blauen Körper betrachtet er als ein Ozonid[10]). Schönbein führte diese Erscheinungen bereits auf ein oxydierendes Ferment zurück. Er ist also als der Entdecker der pflanzlichen Oxydasen zu betrachten (obwohl Bertrand ihm dies Verdienst abstreitet)[11]). „Man darf wohl behaupten", sagt Czapek, „daß diesem Forscher bereits alle wichtigen Grundtatsachen bekannt waren, welche heute unsere

[1]) Philosoph. Mag.
[2]) Philosoph. Mag. 1806, p. 89.
[3]) Journ. de pharm. VI, 1820, p. 16.
[4]) Journ. de pharm. VI, 1820, p. 241.
[5]) Ebenda XII, 1826, p. 374.
[6]) Ebenda XIV, 1828, p. 629 und Liebig's Ann. III, 1859, p. 372.
[7]) Journ. de pharm. XV, 1829, p. 14.
[8]) Liebig's Ann. III, 1859, p. 372.
[9]) Journ. f. prakt. Chem. 105, 1868, S. 198.
[10]) Vergl. auch Schaer in Wittstein's Vierteljahresschr. f. prakt. Pharm. 1869.
[11]) Ann. chim. phys. 7, ser. XII (1897), p. 119. Die Arbeiten Schönbein's, die hier besonders in Betracht kommen, hat Schaer (Vierteljahrschr. d. Naturf., Ges. Zürich, 1896) zusammengestellt. Es sind: Ueber einige chem. Wirkungen d. Kartoffeln, Poggend. Ann. 75 (1848). Ber. d. Basel. Naturf.-Ges. VIII, 13. Ueber d. Ursache der Selbstbläuung einiger Pilze, J. f. prakt. Chem. 67. Verh. d. Basel. Naturf.-Ges. I, 339 (1855). Ueber Sauerstofferreger und Sauerstoffträger in d. Pflanzenwelt. Vierordt's Arch. f. phys. Heilkunde 1856. Ueber die katalyt. Wirkungen organ. Materien und deren Verbreit. in der Pflanzen- u. Tierwelt, J. f. prakt. Chem. 89 (1863). Verh. der Basel. Naturf.-Ges. III, 697. Ueber das Vorkommen d. tätigen Sauerstoffs in organ. Mater. Verh. d. Basel. Naturf.-Ges. V., Zeitschr. f. Biologie III (1867). Ueber einige chem. Eigensch. d. Pflanzensamen. Verh. d. Basel. Naturf.-Ges. 1868. Schaer

Kenntnisse von dem Mechanismus der Oxydation im lebenden Organismus begründen." Es ist Schaer's Verdienst, immer von neuem auf die Bedeutung der Schönbein'schen Arbeiten hingewiesen zu haben. Struve[1]) fand dann, daß Gummi arabicum auch Pyrogallol in Purpurogallin überführt, und de Clermont und Chautard[2]), die sich dieser Reaktion zur Darstellung des Purpurogallins bedienten, führten sie auf ein lösliches Ferment zurück. Der Name oxydierendes Ferment war bereits von Traube[3]) eingeführt worden, der der Entdecker der tierischen Oxydasen ist[4]), der auch zuerst den Lehrsatz aufstellte[5]), daß die Oxydation in der lebenden Zelle durch Bildung kleiner Mengen von H_2O_2 eingeleitet werde (Traubes Peroxydhypothese) und der schon 1858 erkannte, daß zahlreiche Fermente die Fähigkeit besitzen freien Luftsauerstoff aufzunehmen und ihn an andere Stoffe zu übertragen, sie zu oxydieren.

Yoshida[6]) führte dann die Schwärzung des japanischen Lacks auf ein lösliches, oxydierendes Ferment zurück. Ebenso Lindet[7]) die Färbung des Cider und Bertrand[8]) zeigte, daß in dem Japanlack in der Tat ein lösliches, oxydierendes Ferment enthalten ist, die Laccase, die dann auch in vielen anderen Pflanzen, besonders Pilzen[9]) (Pilzlaccase), aufgefunden wurde. Eine Antilaccase beschrieb Gessard[10]).

---

gibt (a. a. O.) eine Uebersicht über die Ergebnisse der Schönbein'schen Arbeiten. Am meisten kommt hier wohl in Betracht die Arbeit Schönbein's, über die katalytische Wirksamkeit organischer Materien und deren Verbreitung in der Pflanzen- und Tierwelt. Sitzungsber. d. Münchener Akad. 1863, II, 93.

In dem Schreiben, welches die Uebersendung dieser Arbeit an Liebig begleitet (vom 19. Mai 1863) finden sich die denkwürdigen Worte: „So weit ich bis jetzt sehe und meine Versuche gehen, muß ich glauben, daß Pasteur sich im Irrtum befinde, wenn er gewissen Organismen als solchen eine fermentartige Wirkung beimißt. Nach meinem Dafürhalten ist das Morphologische in dieser Frage von nur untergeordneter Bedeutung und sind es die während der Ausbildung besagter Organismen entstehenden katalytisch wirksamen Materien, welche verändernd auf das stoffliche Medium einwirken, in dem der Organisationsakt stattfindet."

[1]) Lieb. Ann. 163, 1872, S. 160.

[2]) Compt. rend. 94, 1882, p. 1254.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. (1877), 10, 1985; vergl. auch Theorie d. Fermentwirkung. Berlin 1858.

[4]) Der Ausdruck Enzym rührt von Kühne her (Unters. d. physiolog. Inst. Heidelberg 1878).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. (1882) 15, 2422, ferner ebenda 16 (1883), 17 (1884) und 22 (1889).

[6]) Journ. chem. soc. 43, 1883, p. 472.

[7]) Le Cidre 1893, p. 150.

[8]) Compt. rend. 121, 166 (1895). Ann. chim. phys. 7 ser. XII, 1897, p. 115.

[9]) Bourquelot et Bertrand Journ. de pharm. (1896), 6 ser. III, p. 97 u. 177. Compt. rend. 121 (1895), p. 783, 123 (1896).

[10]) Compt. rend. soc. biol. 1903.

Mittlerweile waren auch die Tierphysiologen auf die oxydierenden Fermente aufmerksam geworden. Schmiedeberg[1]), Jacquet[2]), Hofmeister[3]), Röhmann und Spitzer[4]), Jacobson[5]), Lepinois[6]) u. a. studierten ihre Wirkung. Laccase fand sich z. B. in der Leber (Jacoby[7]), Abelous et Biarnés), die nach Salkowski, der gleichzeitig mit Schmiedeberg 1882 die oxydierende Wirkung des Blutes erkannte[8]), der Hauptsitz der Oxydasen ist. Aber auch in allen tierischen Geweben und Sekreten (im Sekret der Nasenschleimhaut, im Eiter, Speichel) finden sich diese Substanzen.

Die pflanzlichen Oxydasen sind in neuerer Zeit zunächst besonders von Bertrand und Bourquelot studiert worden. Bertrand führt die oxydierende Wirkung der Laccase auf ihren Mangangehalt zurück[15]). Manganarme Laccase wirkt schwach, kann aber durch Zusatz von Mangansalzen (besonders Lactat und Succinat) stark wirksam gemacht werden. Bertrand betrachtet die Oxydasen daher als leicht dissoziierbare Mangan-Eiweißverbindungen, die Mn in Oxydulform enthalten.

Nicht mit der Laccase identisch ist die Oxydase, welche Bertrand[10]) Tyrosinase nennt, und die er und Bourquelot in Pilzen[11]), im Rübensaft, in den Kartoffeln, Dahlien etc. auffand, und die auch im Tierreich weit verbreitet ist (Gessard, Cotte, Fürth). Ein ähnliches Enzym ist die Oenoxydase Tolomeis[12]), die zuerst Martinaud[13]) und Gouiraud[14]) als die Ursache der Oxydation des Weinfarbstoffes erkannten, und die außer in den Weintrauben[15]), wohl auch in Aepfeln, Birnen und Pflaumen vorkommt.

---

[1]) Arch. exper. Path 6, 233 (1876), 14, 288 (1881).

[2]) Mém. soc. biol. 41, 1892, p. 56. Arch. exper. Path. 29, 386 (1892).

[3]) Die chemische Organisation d. Zelle. Braunschw. 1901.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 1895, 567. Pflüg. Arch. 60, 303 und 67 (1897) u (1899) 192. Berl. klin. Wochenschr. 42 (1894), 949.

[5]) Zeitschr. physiolog. Chem. 16, S. 340.

[6]) Compt. rend. soc. biolog. 1899. Aeltere Literatur: Flügge, Mikroorganismen, Epstein, Arch. Hyg. 36, S. 140. Babrock und Russell, Zentrbl. f. Bakter. II Abt. 6. Bergengrün, Wechselwirk. zwischen Wasserstoffsuperoxyd und verschied. Protoplasmaformen, Dorpat 1888.

[7]) Virch. Arch. 157 (1899), 235.

[8]) Zeitschr. phys. Chem. 7, 115.

[9]) Compt. rendus 124, 1335.

[10]) Compt. rendus 122 (1896), 1215 und 123 (1896), 463.

[11]) Compt. rend. soc. biol. 1895.

[12]) Real. Akad. linc. (1896), 5, 52.

[13]) Compt. rendus (1897), 124, 517.

[14]) Compt. rendus (1895), 120, 877.

[15]) Cornu, Journ. pharm. et chim. 1899.

Loew's Katalase[1]), die durch die Fähigkeit ausgezeichnet ist, aus H_2O_2 Sauerstoff in Freiheit zu setzen, ist mit der Laccase Bertrands und den Oxydasen und Peroxydasen von Bach und Chodat nicht identisch. Loew, der übrigens zwei Katalasen (α und β) unterscheidet, fand sie zuerst im Tabak, dann in zahllosen anderen Pflanzen. Sie findet sich wahrscheinlich in allen lebenden Zellen, und ist identisch mit Raudnitz' „Superoxydase". Raudnitz ist also ihr eigentlicher Entdecker. Das Enzym der Milch[2]) soll auch Katalase sein[3]), ebenso das Philothion von Rey-Pailharde[4]). Kobert und Werner[5]) fanden Katalase — neben Oxydase und Peroxydase — in der lebenden Substanz wirbelloser Tiere. Löwenstein[6]) in Bakterienfiltraten und Batteli und Stern[7]) bestimmten sie quantitativ in Leber, Niere, Blut, Herz, Lunge, Milz, Muskel und Gehirn. Pozzi-Escot vertritt die Ansicht[8]), daß es nicht zwei Katalasen, eine in Wasser lösliche und eine unlösliche gibt, wie Loew meint, sondern daß die unlösliche (α) durch Adsorption von anderen Substanzen festgehaltene lösliche (β) Katalase sei.

Daß Katalase nicht mit Laccase und anderen Oxydasen identisch ist, geht daraus hervor, daß man die O abscheidende Kraft eines Enzymgemisches aufheben kann, ohne die spezifische Fermentwirkung zu beeinträchtigen[9]). Uebrigens bläut Katalase nicht Guajak, bildet aber Chinon aus Hydrochinon. Sie wird von $HgCl_2$ gefällt, Spuren von Alkalien befördern ihre Wirkung, Säuren töten sie ab, Alkohol schädigt sie nicht.

Eine andere, ebenfalls weit verbreitete Oxydase ist die Peroxydase[10]), welche das Oxydationsvermögen der eigentlichen Oxydase erhöht, sie aktiviert. Ueber diese berichteten besonders Bach und Chodat, welche über die Rolle, die die Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle spielen, systematische Versuche angestellt und eine

---

[1]) O. Loew, Catalase a new enzym of general occurence U. S. Dep. of agriculture Rep. 68, 1901.

[2]) Raudnitz, Z. f. Biolog. 40, 91.

[3]) Ebenda 43, 256.

[4]) Pozzi-Escot, Bull. Soc. chim. (3), 27, 280 (1902). Bach und Chodat sind dagegen der Ansicht, daß Katalase nicht mit Reduktase identisch ist (Ber. d. d. chem. Ges. 36.) Es gibt reduktasefreie Katalase.

[5]) Pflüger's Archiv 99, 116.

[6]) Münch. med. Wochenschr. 50.

[7]) Compt. rendus 138, 123.

[8]) Zentralbl. f. Bakt. II, 10, 177 (1903).

[9]) Jacobson, Z. phys. Chem. (1892), 16, 340. Raudnitz, Zentrlbl. f. Physiol. (1898), 12, 790.

[10]) Der Name rührt von Linossier (C. r. soc. biol. 5, 373, 1898) her.

Theorie aufgestellt haben[1]). Sie suchten dem verwickelten Problem der Oxydationsfermente auf einem anderen Wege beizukommen.

Gleichzeitig mit Bach[2]) stellten übrigens auch Engler und Wild[3]) eine Peroxydtheorie auf. Auch sie nehmen zur Erklärung der langsamen Oxydation in der Zelle an, daß als primäre Oxydationsprodukte Peroxyde vom Typus H_2O_2 entstehen.

Die Peroxydanpassung der Zelle gestaltet sich nach Bach und Chodat als eine Fähigkeit, durch die Vermittelung von Diastasen einerseits H_2O_2 katalytisch zu zersetzen, andererseits dasselbe zu aktivieren. Die betr. Diastasen sind die Katalase und die Peroxydase. Die primär entstehenden Peroxyde werden in der Zelle 1) als eigentliche Oxydationsmittel für schwer oxydierbare Bestandteile der Zelle, 2) als Ueberführer von chemischer Energie in Wärme benutzt. Der Sauerstoff, der zur Verbrennung erforderlich ist, wird also unter intermediärer Bildung von Peroxyden aktiviert. Die Oxydasen sind nun solche peroxydartigen Verbindungen[4]), die sich in lebenden Zellen finden und die auf Guajak, Jodstärke und Tetrapapier reagieren. Bach und Chodat erhielten aus Russula und Lactarius eine Oxydase, die sowohl Guajak bläut, aus Pyrogallol Gallopurpurin und aus Hydrochinon Chinon bildet, als auch aus Jodkali Jod abscheidet[5]); — aus Kürbisfrüchten dagegen eine Peroxydase, die das Oxydationsvermögen der Lactarius-Oxydase in derselben Weise wie dasjenige des H_2O_2 erhöht. Die Lactarius-Oxydase hat die Fähigkeit, durch Kürbis-Peroxydase in genau derselben Weise wie H_2O_2 aktiviert zu werden. Das Vorkommen von fermentartigen Körpern, welche H_2O_2 und bei der Luftoxydation von organischen Materien entstehende Peroxyde in ähnlicher Weise wie dies Ferrosalze tun,

---

[1]) Bach und Chodat, Unters. über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle. Ueber Peroxydbildung in d. lebenden Zelle. Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2466. Oxydationsfermente als peroxyderzeugende Körper. Ebenda 35, 3943. Ueber Peroxydase. Ebenda 36, 600. Zerlegung des sog. Oxydasen in Oxygenasen und Peroxydasen. Ebenda 36, 606. Ueber Katalase. Ebenda 36, 1756. Einiges über die chem. Natur der Oxydasen. Ebenda 37, 36. Ueber die Wirkungsweise der Peroxydase. Ebenda 37, 1342. Geschwindigkeit der Peroxydasereaktion. Ebenda 37, 2434, und Bach, ebenda 38, 1878. Vergl. auch Oppenheimer, die Fermente 1904. Senter, Zeitschr. phys. Chem. 44. Henry, Lois générales de l'action des diastases. Paris. 1903.

[2]) Compt. rend. 124, 951.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 30 (1897), 1669.

[4]) Bach, C. r. 124, 954. Kastle und Loewenhart, Amer. Chem. Journ. 26, 539 (1901), Engler und Wöhler, Ztschr. anorg. Chem. 29 (1902).

[5]) Bach und Chodat sind also der Ansicht, daß ein und dieselbe Substanz Guajak bläut und Jod abscheidet. Gegen diese Auffassung wendet sich Aso (Bull. Coll. Agr., Tokio V; Chem. Zentrlbl. 1902, II, 1418, 1903, II, 674 und 1249, 1905, I, 1476), der wohl die Guajakreaktion auf Oxydasen, die Jodreaktion aber auf die Acidität des Zellsaftes bei Gegenwart von Aminoverbindungen und Nitriten zurückführt.

aktivieren, wurde übrigens schon 1856 von Schönbein[1]) festgestellt, der also als der Entdecker auch der Peroxydasen zu betrachten ist.

Die Oxydasen können von den Peroxydasen getrennt werden 1) durch Erhitzen auf 70° (Oxydasen werden getötet, Peroxydasen nur abgeschwächt), 2) durch fraktionierte Fällung mit Alkohol (Peroxydasen sind darin relativ löslich), 3) durch Vergiften der Oxydasen mit NaF. Doch enthalten Kürbisfrucht und Meerrettigwurzel ziemlich reine Peroxydase. Durch einmaliges Erhitzen wird die spezifische Wirkung der Peroxydase aufgehoben. Sie kehrt aber nach einigen Stunden wieder, zweimaliges Erhitzen tötet die Peroxydase ab. Peroxydase besitzt in Abwesenheit von Peroxyden nicht die mindeste oxydierende Wirkung.

Bach und Chodat fällten dann die Oxydasen mit Alkohol. Die schwach oxydierende Fraktion, die als Sauerstoffüberträger funktioniert, indem sie den molekularen Sauerstoff unter Peroxydbildung aufnimmt, nennen sie Oxygenase, die nicht oxydierende, Peroxyd aktivierende Fraktion Peroxydase. Die Trennung ist jedoch nicht quantitativ: völlig peroxydasefreie Oxygenase ist nicht zu erhalten. Es scheint mindestens zwei Peroxydasen zu geben, die eine aktiviert stark Oxygenasen und schwach H_2O_2, die andere umgekehrt. Während sich zur Darstellung der Katalase tierische Gewebe (z. B. Rinderfett) am besten eignen, kann man Peroxydase am reinsten aus Meerrettigwurzel erhalten. Derartige Peroxydase ist frei von

Oxygenase	denn sie	oxydiert nicht Pyrogallol.
Katalase	„ „	macht aus H_2O_2 keinen O frei.
Amylase	„ „	verflüssigt Kleister nicht und bildet keine Fehling reduzierenden Substanzen.
Invertase	„ „	invertiert nicht Rohrzucker.
Emulsin	„ „	zerlegt nicht Amygdalin.
proteolytischen Enzymen .	„ „	greift koaguliertes Eiweiß nicht an.

Grüß[2]) hält die Peroxydase für das Reversionsenzym der Oxydase, ähnlich den reversiblen Enzymen Croft Hills.

Chodat und Bach, deren Untersuchungen, wie man sieht, an die Hypothese Traubes (s. oben) anknüpfen, haben also gezeigt, daß die oxydierenden Fermente organische Peroxyde sind, aktiviert durch einen Katalysator, die Peroxydase. Sie fanden Peroxyde in der lebenden Zelle und konnten ein konstantes Verhältnis zwischen der Menge des Peroxyds, der Substanz, die es aktiviert und dem Produkte der Oxydation feststellen. Die Fermente verhalten sich wie organische Katalysatoren.

Wender[3]) denkt sich den Vorgang bei der Wirkung der Oxydasen so, daß „der in die Zellen eindringende Sauerstoff von der Aërooxydase zur Oxydation leicht oxydierbarer Körper verwendet wird, daß sich bei dieser Oxydation intermediär Peroxyde bilden, die dann wieder durch die

---

[1]) Abh. Münch. Akad. 8 (1856), 38, 406; Verh. Nat.-Ges. Basel, I.
[2]) Ber. d. d. bot. Ges. 21, 356.
[3]) Chem.-Ztg. 26, 1217.

Katalase zerlegt werden. Der frei gewordene Sauerstoff wird durch die Anaërooxydase (Peroxydase) aktiviert und zur Oxydation schwer oxydierbarer Substanzen verwendet".

Wieweit die Oxydasen, die Pfeffer[1]) in Monotropa und Vicia, Schaer[2]) in Phytolacca decandra, Kosmann[3]) in Digitalisblättern, Laborde[4]) in Belladonna- und Aconitblättern und Botrytis cinerea, Lépinois[5]) in Aconit- und Belladonnawurzel, Bréaudat[6]) im Indigo, Sarthou[7]) in der Rinde von Schinus molle („Schinoxydase" eine Fe-haltige Aëroxydase), Carles[8]) in frischer Baldrianwurzel, Hunger[9]) in Kokosmilch und Zuckerrohr, Aso[10]) in den frischen Blättern der Teepflanze, Issajew[11]) im Malz, C. O. Weber[12]) in dem Milchsafte von Castilloa elastica, Buchner, Effront, Tolomei und Grüß[13]) in der Hefe, Grüß im Embryo der Rohgerste („Spermase"), Vadam[14]) in Stengeln und Blättern von Helleborus, Wender[15]) in Lintners Diastase, Hahn[16]) im Safte von Arum maculatum, Boutraux[17]) im Zwieback („Oxydin"), Tolomei[18]) im Fleische der Oliven („Olease"), Khouri[19]) in den Blättern von Corchorus, Raciborski[20]) in den Siebröhren („Leptomin"), Aso und Sawamura[21]) in den Kakifrüchten fanden, unter einander verwandt oder z. T. mit einander identisch sind, bleibt zu untersuchen. Einige ähneln der Laccase, andere den Aminoxydasen,

---

[1]) Abhandl. Sächs. Ges. d. Wissensch. 1889, S. 409 u. 448.

[2]) Ztschr. f. Biol. 1899 und Vierteljahrsschr. d. Naturf.-Ges. Zürich 1896.

[3]) Journ. ph. et chim. (4), XII, 335 u. 420.

[4]) Compt. rend. 126 (1898), 536.

[5]) Journ. pharm. chim. (6), IX, (1899), 49.

[6]) Compt. rend. 127 (1898), 769.

[7]) Journ. pharm. chim. (6), XI, 482 u. (6) XII, 104.

[8]) Ebenda (6), XII, 148.

[9]) Ber. d. d. bot. Ges. 19, 374. Hunger fand, daß Glukose die Guajakreaktion hindert, ebenso andere Reduktionsmittel.

[10]) Bull. Coll. Agric. 1901, 255.

[11]) Ztschr. physiolog. Chem. 45, 331.

[12]) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3108.

[13]) Wchschr. f. Brauerei 1901, 18, 310.

[14]) Botan. Jahresber. 1899.

[15]) Chem.-Ztg. 1902, S. 1222. Er fand darin eine Anaëroxydase mit den Eigenschaften der Katalase.

[16]) Ber. d. d. chem. Ges. (1900), 33, S. 3555.

[17]) Le pain, Paris.

[18]) Ber. d. d. chem. Ges. 29 (1896), III, 596.

[19]) Congr. intern. de pharm., Paris 1900.

[20]) Ber. d. d. bot. Ges. 1898.

[21]) Bot. Mag., Tokio 1900. Bull. Agric. Coll., Tokio 1902.

noch andere der Katalase, die meisten sind wohl Gemische, aber es mag unter ihnen wohl auch „spezifische Enzyme“ geben, die nur eine Reaktion auszulösen vermögen.

Die Lehre von der spezifischen Wirkung, der „Spezifität“ jedes einzelnen Enzyms hat durch die Untersuchungen von E. Fischer[1]) eine wichtige Stütze erhalten, sodaß man jetzt für gewöhnlich annimmt, daß ein und dasselbe Ferment nicht mehrere Wirkungen auszuüben vermag.

Sowohl bei den Pflanzen (besonders Pilzen) wie bei den Tieren (z. B. dem Tintenfisch)[2]) wird die Tyrosinase von Laccase begleitet und auch einige Emulsin führende Pflanzen enthalten neben Emulsin Laccase[3]).

Sehr oft wird die Oxydase von einer Peroxydase begleitet, so in den Teeblättern[4]), dem Malz[5]). Daß im Zuckerrohre neben einer über 60° unbeständigen Oxydase eine beständigere, erst auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd Guajak bläuende Oxydase vorkommt, zeigte Raciborski[6]). Ja wir dürfen jetzt wohl annehmen, daß die Fälle selten sind, wo nur eine Oxydase in der Pflanze vorkommt. Die Fälle dürften die Regel bilden, wo mehrere Oxydasen gleichzeitig sich finden.

Daß dies z. B. bei der Rinde der Roßkastanie der Fall ist, zeigte Neumann Wender[7]). Die mit Alkohol extrahierte Rinde wurde mit Wasser perkoliert und das Perkolat mit Alkohol gefällt. Die Fällung enthielt 1. eine Oxydase, die Guajak bläute und bei 65° zerstört wurde, 2. eine Oxydase, die bei 65° beständig ist und Guajak auf Zusatz von H_2O_2 bläut, 3. eine Oxydase, die aus H_2O_2 Sauerstoff in Freiheit setzt, 4. Katalase, die bei 80—82° unwirksam wird, 5. Anaëroxydase, die erst bei 90° zerstört wird.

Dann aber dürfen wir nach den Erfahrungen, die beim Tier gemacht wurden, annehmen, daß die Oxydasen auch von anderen Enzymen begleitet werden. Sind doch z. B. in der Leberzelle wenigstens 8 Enzyme enthalten: eine Maltase, eine Glykase, ein proteolytisches, ein Nucleïne spaltendes Ferment, eine Aldehydase, eine Laccase, ein Ferment, das fest gebundenen Stickstoff der Amidosäuren in Ammoniak überführt, ein Fibrinferment und wahrscheinlich

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1894 u. 1895 und Ztschr. phys. Chem. 1898.
[2]) Gessard, Compt. rend. 136, 631.
[3]) Bourquelot und Herissey, Journ. ph. chim. 1903.
[4]) Aso, Bull. Coll. of Agricult., Tokio, 4, 255, 1901.
[5]) Issajew, Ztschr. phys. Chem. 45, 331.
[6]) Ber. d. d. bot. Ges. (1898), 26, 52.
[7]) Chem.-Ztg. 26, 1217.

auch eine Lipase und ein labähnliches Ferment — wohl verstanden in derselben Zelle nebeneinander vorkommend[1]).

Man hat natürlich versucht in die Fülle der Erscheinungen Ordnung zu bringen. Grüß[2]) unterscheidet zunächst zwei Gruppen von Oxydasen:

α-Oxydasen, die mit Guajak direkt reagieren (sollen durch Alkohol zerstört werden?).

Diese Gruppe zerfällt in zwei Untergruppen:

1. Oligo-Oxydase wird bei 50—55° unwirksam.
2. Pleo-Oxydase verträgt höhere Temperaturen.

β-Oxydasen, die erst auf Zusatz von H_2O_2 mit Guajak reagieren. Hierher gehören: Leptomin, die Translokationsdiastase und Cytase[3]).

Von dieser Gruppe eine Untergruppe bilden

die γ-Oxydasen, die beständig sind gegen heißen Alkohol. Hierher gehören die Diastase keimender Gerste und das Enzym der Wundepidermis.

Grüß unterscheidet Guajakoxydasen (Laccase), die auf Guajak und Aminoxydasen, die auf Tetramethylparaphenylendiamin reagieren (Oxydase der Bierhefe und von Ustilago, Spermase).

Eine andere Einteilung machte Bourquelot. Er unterscheidet: Aëroxydasen, besitzen die Fähigkeit, den Sauerstoff der Luft auf oxydationsfähige Körper zu übertragen — sie bläuen Guajak — (z. B. Laccase) und Anaëroxydasen, die Guajak erst auf Zusatz von H_2O_2 bläuen (z. B. Peroxydase). Man kann die letzteren als indirekte Oxydasen bezeichnen[4]). Mit diesen Einteilungen ist jedoch nicht viel gewonnen.

Slowtzoff[5]) studierte Laccase aus Kartoffeln, die er durch Aussalzen mit Ammonsulfat, Dialysieren etc. reinigte. Er fand, daß sie 12,8% N und 0,53% S enthielt. Sie gab Eiweißreaktion. Sarthou[6]) rechnet seine Schinoxydase zu den Nucleïnen. Sie enthielt 6,28% N und 0,201% S, sowie 1,336% Asche. Ob die Enzyme Eiweißkörper oder Nucleoproteine sind, ist noch nicht entschieden. Levene[7]) fand, daß das Trypsin wohl Proteinnatur zeige, aber keine Nucleoproteinreaktion gebe. Aso hält die Oxydasen für Albumosen. Bokorny[8])

[1]) Hofmeister, Die chem. Organisation der Zelle, 1901, S. 15.

[2]) Ber. d. d. bot. Ges. 1898, 26, 119.

[3]) Brown and Morris, Journ. Chem. Soc. 57 (1890), 497 und Reinitzer, Ztschr. phys. Chem. 1897.

[4]) Die indirekten Oxydasen führen aber zu den gleichen Endprodukten wie die direkten (Marchadier, Contr. à l'étude des ferm. solubl. oxydants indirects, Thèse, Paris 1905).

[5]) Ztschr. phys. Chem. 31, 227.

[6]) Journ. pharm. chim. (6), XIII, 464.

[7]) Journ. Am. Chem. Soc. 23, 505.

[8]) Allg. Brauer- und Hopfenzeitung 1901, No. 74.

bemerkt: „Man kann sich kaum dem Gedanken verschließen, daß Protoplasma und Enzym aus dem gleichen Stoffe bestehen“ Bach und Chodat[1]) erhielten bei Peroxydase keine Eiweißreaktion, bei Oxydase und Oxygenase nur sehr undeutliche. Pekelharing[2]) und Nencki[3]) stellten aber bekanntlich das Pepsin zu den Nucleoproteiden und Friedenthal[4]) und Spitzer[5]) rechnen alle Enzyme zu dieser Körperklasse. Loew[6]) dagegen zählt die Oxydase, die Peroxydase und die β-Katalase zu den Albumosen. Czapek[7]) bemerkt resumierend, daß man die Enzyme als „kolloide Katalysatoren“ betrachten könne, „welche wahrscheinlich zur Klasse der Eiweißsubstanzen in weitestem Sinne zuzuzählen sind“.

Die Ansicht von Landwehr und Hirschfeld[8]), daß die Diastasen Kohlehydratnatur besitzen, hat keine Anerkennung gefunden, ist aber nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen, da in zahlreichen, seither isolierten Enzymen „Gummi“ gefunden wurde.

Am weitesten ging Arthus[9]), der die Ansicht vertritt, daß Enzyme überhaupt keine Stoffe, sondern Eigenschaften seien.

Eine überraschende Wendung hat die ganze Oxydasenfrage durch die Untersuchungen von Trillat[10]) genommen. Schon weiter oben ist von den Ergebnissen der Bertrand'schen Studien die Rede gewesen, die zu dem Resultate führte, daß ein Mangangehalt[11]) wesentlich ist, um die Wirkung der Oxydasen zu stande kommen zu lassen. Trillat hat nun anknüpfend an die interessanten Untersuchungen über die „anorganischen Fermente“ das „metallische Ferment Mangan“ auf seine fermentativen Eigenschaften hin geprüft und gefunden, daß unendlich geringe Mengen Mn in Gegenwart einer Spur Alkali[12]) aktiv werden, daß, wie bei den organischen Fermenten, die Körpergifte

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 36 (1903), 600 u. 37 (1904), 36.

[2]) Ztschr. phys. Chem. 35 (1902).

[3]) Nencki und Sieber, ebenda 32 (1901).

[4]) Arch. f. Anat. Phys. 1900, 181.

[5]) Pflüg. Arch. 67 (615), 1897.

[6]) Agric. Dep. U. S. A., Rep. No. 68 (1901).

[7]) Biochemie S. 80.

[8]) Pflüg. Arch. 39, S. 499. Auch Fermi berichtete über N-freie Enzyme.

[9]) Zentralbl. f. Physiologie 1896, 10, 225.

[10]) Compt. rend. 137, p. 922; 138, p. 94 u. 274. Bull. soc. chim. (3), 31, 190.

[11]) Lépinois, Spitzer und Saccharoff schrieben eine gleiche Funktion auch dem Eisen zu.

[12]) Die Bedeutung des Alkalis für die Aktivierung ist frühzeitig erkannt worden. Hier wäre auch der interessanten Arbeiten Schaers (Dies. Arch. 1903) zu gedenken.

(As_2O_3, HCN, $HgCl_2$, H_2S) auf die Reaktion hemmend wirken, und daß das Mn in Gegenwart einer Spur Alkali durch den Zusatz eines Eiweißkörpers (z. B. Hühnereiweiß, Gelatine, N-freie Kolloide) das Maximum seiner Wirkung als Sauerstoffüberträger erreicht. Eine solche Lösung von Mn (als Chlorür) NaOH und Gelatine verhält sich ganz wie die Lösung einer Oxydase. Sie bläut Guajak und ihre Wirkung wird durch Erhitzen aufgehoben. Doch erhält die Lösung mit der Zeit ihre Aktivität wieder.

Nach diesen Untersuchungen wäre also die chemische Natur des organischen Komplexes, an den das Mangan gebunden ist, ganz gleichgültig. Es muß nur kolloidalen Charakter tragen. (Wir konnten aber bei oxydasefreien kolloidalen Schleimen [z. B. Cydonia und Linum] durch Manganosuccinat keine Guajakbläuung erhalten.)

„Von einschneidender Bedeutung scheint ausschließlich der kolloidale Zustand der Enzyme zu sein" bemerkt auch Czapek[1]), und Hofmeister[2]) nennt die Fermente direkt „Katalysatoren von kolloidaler Beschaffenheit". Jedenfalls spielen gewisse Metalle mindestens die Rolle von „Cofermenten" (Bertrand) oder „Zymoexcitatoren" (Bredig).

Daß bei der weiten Verbreitung der Oxydasen diese auch in die Auszüge der Pflanzen und Drogen übertreten, ist natürlich. Das „Reifen" der Tinkturen wird bekanntlich z. T. auf Oxydasen zurückgeführt[3]) und Bourquelot hat daher vorgeschlagen, die Auszüge mit siedendem Alkohol zu machen, um diese nachträglichen Veränderungen auszuschließen[4]).

Aber eine ganz besondere Rolle scheinen die Oxydasen (wohl neben hydrolytischen Fermenten)[5]) bei den Drogen selbst zu spielen. Das sogen. „Fermentieren" gewisser Pflanzenprodukte — ich nenne besonders den Tee, den Kakao und die Vanille — drückt ja schon in dem Namen aus, daß der Produzent an die Beteiligung von Fermenten denkt. Bei dem Studium dieser Fermentierungsprozesse an Ort und

---

[1]) Biochemie d. Pflanzen I, 65.

[2]) Chem. Organisat. d. Zelle, S. 14.

[3]) Kunz-Krause, Pharm. Zentralh. 1902, No. 52.

[4]) Congr. intern. de médic., Paris 1900. Carles (Rep. de pharm. 1902) spricht sich dagegen aus.

[5]) In der sogen. Lintner-Diastase finden sich z. B. neben Oxydasen amylolytische Fermente (Wender), und bereits Jacobson fand, daß man die Wirkung auf Guajak durch Erwärmen der Diastasepräparate vernichten kann, ohne die diastatische Wirkung aufzuheben.

Stelle habe ich[1]) die Ueberzeugung gewonnen, daß in der Tat hier Fermente, sowohl hydrolytische wie oxydierende, in Aktion treten. Besonders beim Tee ist dies deutlich, und ich habe den Unterschied zwischen schwarzem (d. h., bei einer ganz bestimmten relativ niedrigen Temperatur, fermentiertem) und grünem (d. h. durch Erhitzen abgetöteten) Tee so gedeutet, daß die schwarze Farbe des schwarzen Tees durch die Wirkung eines Enzyms hervorgerufen werde, die grüne des grünen Tees aber dadurch erhalten werde, daß die Blätter unmittelbar nach dem Pflücken „gebraten" werden. Dadurch wird das Enzym abgetötet. In der Tat haben nun neuerdings Aso und Pozzi-Escot[2]) aus frischen Teeblättern eine Oxydase isoliert, die von einer Reduktase (der Jaquemase) begleitet wird, die die Autoren als mit der Loew'schen Katalase identisch betrachten. Auch hier wurde in der Asche wieder Mangan (neben Fe) gefunden.

Die Wirkung der Oxydasen äußert sich hier an Körpern der Gerbstoffgruppe und führt zur Entstehung stark rotbraun gefärbter Produkte, die man zu den Phlobaphenen im weitesten Sinne rechnen kann, und die ich unter dem Namen „Gerbrote" (Chinarot, Tormentillrot, Zimmtrot, Kolarot, Kinorot etc.) zusammengefaßt habe[3]). Daß ihre Entstehung von dem Vorhandensein und in Wirksamkeittreten von Enzymen, speziell wohl Oxydasen abhängt, habe ich in zwei Fällen nachgewiesen, bei der Kolanuß[4]) und bei der Chinarinde[5]), und die Ansicht ausgesprochen, daß voraussichtlich alle Rote auf die gleiche Weise entstehen. Frischer Kolasamen färbt sich durchschnitten nicht rot, wenn man ihn zuvor auf 60—70° erhitzt hat, und die Chinarinde wird nicht rot, wenn man den Zweig vor dem Ablösen der Rinde in heißes Wasser einbringt, um das Enzym abzutöten.

Daß Enzyme, wieder wohl neben hydrolytischen vornehmlich Oxydasen, beim Trocknen frischer Pflanzenteile in Wirksamkeit treten und nachträgliche postmortale Veränderungen hervorrufen, die sich schon durch den Geruchsinn feststellen lassen, sehen wir bei vielen

---

[1]) Tschirch, Indische Heil- und Nutzpflanzen und deren Kultur, Berlin 1892.

[2]) Rev. gen. de chim. pure et appl. 5, 419 und Aso, On the Rôle of Oxydase in the preparation of Commercial Tea, Bull. Coll. agric. Tokio 4 (1901), p. 255.

[3]) Angew. Pflanzenanatomie, S. 127.

[4]) Anatom. Atlas d. Pharmakognosie (mit O. Oesterle) II, S. 350; auch Carles (1900), Bourquelot (1896) und Kilmer (1894) fanden Enzyme in der Kola.

[5]) Die Rotfärbung der Chinarinde, Schweiz. Wchschr. f. Pharm. 1905, No. 10.

Drogen. Ich erinnere nur an das Irisrhizom und die Baldrianwurzel[1]), die beide im frischen Zustande gar nicht, resp. ganz anders riechen wie im getrockneten.

Noch viel merkwürdiger ist nun aber das Enzym des Japanlackes, dessen Wirkung durch Yoshida und Bertrand (s. oben) aufgeklärt wurde.

Wir haben den Ergebnissen dieser Autoren nichts Wesentliches hinzuzufügen. Alle Beobachtungen stimmen zu der Deutung, die sie dem Vorgange der Verfärbung und Erhärtung des Lackes geben.

Das von uns erhaltene Gummi-Laccase-Gemisch zeigte folgende Reaktionen:

Guajakharzlösung . . .	rasch intensiv blau.
α-Naphthol	nach einiger Zeit blauviolett.
Pyrogallol	gelb, nach einiger Zeit ziegelroter Niederschlag.
Pyrogallol + H_2O_2 . .	bräunlich gelb, kein Niederschlag, auch nicht am folgenden Tage.
Hydrochinon	rötlich gelb, Chinonkrystalle.
Hydrochinon + H_2O_2 .	bräunlich gelb.
Jodkali + Stärke . .	rötlich violett, am anderen Tage blau.
Hydroperoxyd	schwache Sauerstoffentwickelung.
Tetramethylparaphenylendiamin . .	tiefblau.
Paraphenylendiaminchlorhydrat	gelblich.
Guajakol	keine Reaktion.
Guajakol + H_2O_2 . .	do.
Vanillin-Salzsäure . .	do.
Anilinacetat	do.
Anilinacetat + H_2O_2 .	am folgenden Tage starke rote Trübung.
Millon's Reagens . . .	sehr schwache rötlichgelbe Färbung.

Diese Reaktionen lassen für die Vermutung Raum, daß in der Laccase ein Gemisch mehrerer Enzyme vorliegt.

Daß die Laccase beim Erhitzen mit trockenem KOH Pyrrol entwickelt, ist schon oben erwähnt[2]). Dieser Nachweis ist insofern interessant, als er es wahrscheinlich macht, daß der Körper zu den

[1]) In dieser hat Carles (Journ. pharm. Chim. 1900, 12, 148) eine Oxydase nachgewiesen.

[2]) Vergl. im übrigen unseren Aufsatz „Ueber die Gummi-Enzyme" in Pharm. Zentralh. 1905, No. 31.

Eiweißsubstanzen gehört, denn E. Fischer fand bekanntlich unter den Spaltungsprodukten verschiedener Eiweißkörper die Pyrrolidin-2-Karbonsäure, einen Abkömmling des Pyrrols.

Durch Kochen der Lösung, ja schon durch Erwärmen auf 70° wird die Laccase abgetötet. Sie gibt alsdann die Reaktion auf Guajak nicht mehr, wohl aber natürlich noch Pyrrol. Im trockenen Zustande ist die Laccase ziemlich resistent selbst gegen höhere Hitzegrade. Nach zweistündigem Erhitzen auf 100° tritt die Guajakreaktion noch ziemlich stark hervor, nach 5 Minuten war die Farbe tiefblau. Nach zweistündigem Erhitzen auf 120° erreichte die Farbe nach 10 Minuten, nach zweistündigem Erhitzen auf 140° nach 30 Minuten die gleiche Intensität. Erst nach zweistündigem Erhitzen auf 160° zeigte die Substanz keinerlei Reaktion mehr auf Guajak.

Da die Laccase hier mit Gummi vergesellschaftet vorkam, haben wir auch andere Gummisubstanzen auf Oxydasen untersucht.

Daß Gummi arabicum auf Guajak reagiert, ist seit 1809 bekannt (s. oben). Eine Oxydase (Laccase) wurde von Struve[1]), Bertrand und Bourquelot darin nachgewiesen[2]).

1885 hatte Wiesner[3]) darin ein Ferment aufgefunden; das er „Gummiferment" nannte und von dem er (allerdings ohne genügende Beweise) annahm, daß es im stande sei, die Cellulose in Gummi umzuwandeln. Reinitzer kam zu entgegengesetzten Schlüssen wie Wiesner. Er fand, daß das Gummiferment keine Wirkung auf Cellulose besitzt, und daß es Stärkekleister in einen reduzierenden Zucker verwandelt. Er hält es für Diastase. (?) Eine andere Hypothese wie Wiesner stellte Beijerink[4]) auf. Er meinte, daß die Gummibildung bei dem Pfirsich, der Aprikose, Pflaume und Kirsche durch ein von einem Ascomyceten (Coryneum Beijerinkii) erzeugtes Ferment bewirkt werde. Auch diese Hypothese ist nicht genügend gestützt. Nachdem dann von Hoehnel[5]) gezeigt hatte, daß die Membran der Zellen am Orte der Gummibildung[6])

[1]) Liebig's Ann. 163, 160.

[2]) Compt. rend. soc. biolog. 49 (1897). Vergl. auch Garros, Bull. soc. chim. 1892; Lutz, Contrib. à l'étude chim. des gommes, Thèse, Paris 1895.

[3]) Ueber das Gummiferment, Sitzber. d. Wien. Akad. 1885, und Monatsh. d. Chem. 6 (1885), S. 592.

[4]) Onderzoekingen over de Besmettelijkheid der Gomziekte bij planten, Amsterdam 1884. Bot. Jahresb. 1883/84, S. 18.

[5]) Ber. d. d. bot. Ges. 1888, S. 156.

[6]) Die anatomischen Verhältnisse der Gummose wurden beim Gummi arabicum von Moeller aufgeklärt.

quantitativ viel zu gering ist, um als ausschließliches Material für die oft enorme Gummibildung gelten zu können, und daß 99% des Gummis auf Rechnung zugeführter Substanzen zu setzen sei, vertrat G. Smith[1]) die Ansicht, daß das Gummi überhaupt nicht aus Cellulose, sondern aus Lävulose und Maltose, den wandernden Zuckerarten, und zwar durch Bakterien (bes. Bacterium Acaciae und B. metarabinicum) gebildet werde. Ob hierbei ein Enzym in Frage kommt, ist nicht erwiesen. Vielleicht ist die im Gummi gefundene Oxydase ein Produkt genannter Bakterien. Grüß[2]) denkt sich die Gummibildung in der Weise verlaufend, daß die Gruppe COH in dem Zucker- oder Saccharo-Colloid-Molekül durch Sauerstoffüberträger in die COOH-Gruppe verwandelt wird und so Arabin- resp. Galaktinsäuren entstehen. Als Sauerstoffüberträger würden die Oxydasen fungieren.

Daß übrigens nicht nur Gummi arabicum, sondern auch alle anderen pathologischen Gummis (Senegal, Sudan, Kap, Brasil, Chagual, ferner das Moringa-, Swietenia-, Feronia-, Amygdalaceen-Gummi) die Guajakreaktion geben, zeigten Wiesner, Lemeland und Bourquelot.

Daß das Enzym vielleicht zur Bildung des pathologischen Gummis, wie sie im arabischen Gummi, dem Amygdalaceengummi u. a. vorliegen, in Beziehung steht, zeigen scheinbar die Fälle, wo Gummischleim in Form normaler Schleimmembranen von vornherein angelegt wird, wie dies z. B. beim Traganth der Fall ist. Hier konnten wir keine Oxydase nachweisen[3]), denn hier handelt es sich nicht um Umwandlung von Cellulose in Gummi[4]), wie Wiesner fälschlich annimmt, und auch nicht um Gummibildung aus Zucker.

Ebenso wie der Traganth, der aus herausgepreßten Schleimmembranen besteht, die, wie gesagt, nicht einer nachträglichen Umwandlung von Cellulosemembranen ihre Entstehung verdanken, sondern als Schleimmembranen von vornherein angelegt werden[5]), verhalten sich nun auch andere Gummischleime gleicher Entstehungsart, wie z. B. der Gummischleim der Schleimepidermen von Linum und Cydonia.

Traganthschleim (auch durch 24stündigem Stehen erhaltener), Leinsamen- und Quittensamenschleim gaben auch nach 24 Stunden

---

[1]) Journ. soc. chem. ind. 1904, p. 172.

[2]) Bibliotheca botanica, Heft 39 (1896).

[3]) Payet gibt zur Unterscheidung des Traganth und Gummi arabic. Behandeln mit Guajakol (1%) + H_2O_2 an: Gummi arabic. wird sofort gebläut (Ann. Chim. analyt. X).

[4]) Wir verweisen auf die Kapitel „Schleimmembran" in der Angewandten Pflanzenanatomie von Tschirch.

[5]) Angew. Pflanzenanatomie.

keine Reaktion mit Guajak, mit Guajak und H_2O_2, mit α-Naphthol oder Pyrogallol, während ein gleichzeitig angestellter Kontrollversuch mit Gummi arabicum schon nach wenigen Minuten deutliche Bläuung und nach 24 Stunden deutliche Blauviolettfärbung der α-Naphthollösung zeigte — allerdings lange nicht so stark, als die Laccase aus Japanlack, die von allen bekannten Oxydasen am stärksten reagiert.

Es ist also auch jetzt noch nicht erwiesen, daß das Enzym, das man im Gummi arabicum und den heimischen Gummis findet, zur Gummibildung in Beziehung steht. Das einzige was sicher ist, ist, daß es in den Gummis vorkommt.

Es ist nun sehr bemerkenswert, daß sich Oxydasen auch in anderen Gummis, soweit es sich nicht um aus Schleimmembranen hervorgegangene handelt, regelmäßig finden.

Wir haben den Nachweis geführt[1]), daß das Gummi des Ammoniacum, Galbanum, Takamahac, Olibanum, Opopanax, der Asa foetida und Myrrha ebenfalls auf Guajak reagiert, also Oxydasen enthält, und auch die Pyrrolreaktion gibt; allerdings keines der Objekte so stark wie Laccase. Hier kann es sich nicht um ein gummibildendes Enzym handeln, denn die Gummisubstanz der Gummiharze entstammt nach der Ansicht des einen von uns (T.) der resinogenen Schicht der Sekretbehälter. Es kann sich hier vielleicht um ein harzbildendes Enzym handeln, denn in der resinogenen Schicht befinden wir uns am Orte der Harzbildung, im Laboratorium der Harzerzeugung[2]).

In einigen Gummiharzen fanden übrigens bereits Wiesner[3]) — Myrrha, Asa foetida — und Bourquelot[4]) — Myrrha, Bdellium — Enzyme. In Ammoniacum und Gummigutt fand Wiesner kein Enzym. Wir haben es in beiden gefunden. Bei beiden ist die Reaktion allerdings nicht sehr stark. Doch tritt z. B. beim Gummi der Gutti nach 24 Stunden deutliche Bläuung der Guajaklösung ein, beim Ammoniacumgummi sogar schon nach einer halben Stunde. Alle diese Gummiharze, in denen wir Oxydasen fanden, entstammen schizogenen Sekretbehältern. Sie sind Produkte des normalen Stoffwechsels, die durch Anschneiden der Organe einfach ausfließen, also nicht pathologische Produkte wie die Gummiarten.

---

[1]) Pharm. Zentralh. 1905.

[2]) Tschirch, Harze und Harzbehälter.

[3]) A. a. O. die von Wiesner zum Nachweis des Enzyms vorgeschlagene Orcinreaktion ist unbrauchbar. Sie hat mit dem Enzym nichts zu tun.

[4]) Rép. de pharm. 1897, S. 136. Vergl. ferner Etude sur les altérations des medicaments par oxydation. Congr. intern. de médicine Paris 1900, und Sur l'origine de la coloration de certaines gommes. Journ. pharm. 1897, S. 164. Auch: Mem. Soc. biolog. 1897, 25.

Wollen wir also der Oxydase in den pathologischen Gummis die Rolle eines Gummibildners zuschreiben, so müssen wir der Oxydase der Gummiharze eine andere Rolle zuerteilen.

Wie schon hieraus ersichtlich, ist die Rolle, welche die Oxydasen bei den Sekreten spielen, noch gänzlich unklar und bedarf weiterer Aufklärung.

Ueberschaut man die bisher erzielten Ergebnisse, so erhält man den Eindruck, daß Gummi und Oxydase in irgend einer Beziehung zu einander stehen. Es soll daher für die mit gummiartigen Substanzen vergesellschafteten Oxydasen der Name Gummasen (Gummi-Enzyme, Gummi-Oxydasen) benutzt werden. Diese Bezeichnung folgt allerdings nicht den Duclaux'schen Nomenklaturregeln, welche zur Benennung der Enzyme den Wortstamm des Namens der katalysierten Substanz mit der Endung ase vorschreiben, denn dann müßten Gummasen solche Oxydasen sein, welche auf Gummi einwirken. Da wir aber über die physiologische Bedeutung der Gummi-Oxydasen noch nichts wissen, auch das gemeinsame Vorkommen von gummiartigen Substanzen und Oxydasen nur konstatieren[1]) aber nicht deuten können, so mögen diese Enzyme vorläufig den wenigstens über ihr Vorkommen orientierenden Namen Gummasen erhalten. Die Laccase wäre also eine Lack-Gummase.

Mitteilungen aus dem chem.-pharm. Laboratorium der Reichstierarzneischule in Utrecht.

Thalictrum aquilegifolium, eine Blausäure liefernde Pflanze.

Von L. van Itallie.

(Eingegangen den 1. X. 1905).

Die Mitteilungen von Guignard[2]) über das Vorkommen eines Blausäure liefernden Glykosides in den Blättern von *Sambucus nigra L.* haben mich veranlaßt, frühere, in gleicher Richtung gehende Untersuchungen wieder aufzunehmen.

Ich konnte dabei Guignard's Beobachtungen in allen Teilen bestätigen, obwohl die von mir gefundenen Mengen Cyanwasserstoffsäure ein wenig gegen die vom genannten Forscher gefundenen zurückblieben. Guignard's Versuche fanden im Juni, die meinigen im September statt.

[1]) Gummiartige Substanzen als Begleiter von Oxydasen wurden auch von Bach und Chodat, Cazeneuve u. a. (s. oben) beobachtet.

[2]) Compt. rend. de l'Ac. d. sc. 1905 du 24. Juillet.

Ich erhielt aus 100 g frischer Blätter von *Sambucus nigra* 8,3 mg HCN, aus 100 g frischer Blätter von *Sambucus nigra var. laciniata* 7,7 mg HCN, jedoch konnte ich aus der gleichen Menge frischer Blätter von *Sambucus Ebulus* kein HCN destillieren.

Als neue, Blausäure liefernde Pflanze kann jetzt *Thalictrum aquilegifolium* genannt werden. Die mit Wasser im Thermostat bei 30—36° gehaltenen zerquetschten Blätter liefern ein Destillat, welches reichlich Blausäure enthält.

Aus 100 g frischen Blättern, Mitte September gesammelt, erhielt ich bei drei verschiedenen Versuchen 50,2—53 und 60 mg HCN.

Aus den Wurzeln konnte ich keine, aus 142 g frischen Stengeln nur 4,4 mg HCN erhalten.

Die Blätter der *Thalictrum aquilegifolium* liefern also ungefähr die Hälfte der Blausäure, welche aus der gleichen Menge Kirschlorbeerblätter erhalten werden kann.

Die Blätter von *Thalictrum flavum, Th. minus* und *Th. glaucum* lieferten bei gleicher Behandlung kein Blausäure enthaltendes Destillat.

In den Blättern von *Thalictrum aquilegifolium* kommt die Blausäure nicht frei, sondern als Glykosid gebunden vor. Werden die frischen Blätter in heißen Alkohol getaucht, so kann in dem Alkohol kein HCN nachgewiesen werden.

Bei der Spaltung des Glykosids wird kein Benzaldehyd, sondern Aceton gebildet. Ich konnte wenigstens im wässerigen Destillat keinen Benzaldehyd, sondern nur Aceton nachweisen, und zwar durch die Bildung von Jodoform mittels Jodlösung und Ammoniak, und durch die Löslichkeit von frisch gefälltem Mercurioxyd im Destillat.

Das in den Blättern von *Thalictrum aquilegifolium* vorkommende Glykosid ist also verwandt, wenn nicht identisch mit dem von Dunstan und Henry[1]) aus *Phaseolus lunatus* erhaltenen Phaseolunatin. — Aceton, neben Blausäure, wurde von van Romburgh[2]) noch erhalten aus den Blättern von *Hevea brasiliensis, Manihot Glaziovii* und *Manihot utilissima.*

Neben dem Glykosid kommt in *Thalictrum aquilegifolium* auch ein Enzym vor, welches aus dem wässerigen Auszug mit Alkohol gefällt werden kann. Dieses Enzym vermag auch Amygdalin zu spalten.

Die kleine Menge der Blätter, welche mir jetzt zur Verfügung stand, gestattete nicht die Reindarstellung des Glykosides. Im nächsten Sommer hoffe ich aber diese Versuche wieder aufzunehmen.

Utrecht, September 1905.

---

[1]) Proc. roy. soc. London LXXII, 482, 1903.

[2]) Ann. de Buitenzorg, 2e serie, Vol. I, pag. 1—16.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

191. Ueber den Nachweis des mit Holzgeist denaturierten Spiritus in Tinkturen etc.

Von Ernst Schmidt und Rudolf Gaze.

(Eingegangen den 2. X. 1905.)

Der Ministerialerlaß vom 20. Juni 1905, betreffend den Nachweis von Holzgeist in branntweinhaltigen Arzneimitteln, ist durch den Umstand veranlaßt, daß in neuerer Zeit Tinkturen und andere Präparate unter der Bezeichnung „dargestellt aus Spiritus, mit Holzgeist denaturiert" in den Handel gebracht werden, obschon eine Verwendung derartiger Fabrikate a priori für Heilzwecke unzulässig ist. Der zu diesen unlauteren Zwecken benutzte Weingeist ist in der Weise denaturiert, daß zu 100 Litern Alkohol 5 Liter Holzgeist mit einem Acetongehalt von 30% zugefügt sind. Der fragliche Alkohol, dessen Anwendung für die gedachten Zwecke wohl besser von vornherein hätte direkt verboten werden sollen, enthält somit 1,428% Aceton. Wie jener Ministerialerlaß hervorhebt, wird es daher in praxi in der Regel genügen, die vorschriftsmäßig bereiteten Tinkturen etc. durch den Nachweis der Abwesenheit, bezw. die unvorschriftsmäßig dargestellten Tinkturen etc. durch den Nachweis der Anwesenheit von Aceton zu kennzeichnen.

Der Ministerialerlaß hat zu diesem Zwecke die einfach zu handhabende und an sich unzweideutige Legal'sche Acetonreaktion amtlich empfohlen. Soll außer dem Aceton noch der Methylalkohol zum Nachweis gebracht werden, so ist letzterer nach der amtlichen Vorschrift durch Kaliumpermanganat zum Teil in Formaldehyd zu verwandeln und letzterer dann durch Morphinschwefelsäure, im Sinne der Macquis'schen Morphinreaktion, zu kennzeichnen.

Nach der Puklikation dieser amtlichen Prüfungsvorschriften scheint in praxi besonders die Legal'sche Reaktion, und zwar mit befriedigendem Erfolge, zur Untersuchung der Spirituspräparate verwendet worden zu sein. Nur bei der Prüfung von *Spiritus Sinapis* hat nach den vorliegenden Literaturangaben die Legal'sche Reaktion gelegentlich versagt, bezw. zu Irrtümern Veranlassung gegeben. Die Ursache hiervon liegt darin, daß die amtliche Vorschrift bei diesem Präparate eine kleine Modifikation unerwähnt gelassen hat, welche der eine von uns (S.), zum Ausschluß jeden Zweifels, gerade bei diesem Spiritus für erforderlich erachtet hatte. Wir hatten s. Z. beobachtet, daß ein mit altem, stark gelb gefärbtem, oder mit künstlichem, stark gefärbtem Senföl selbst bereiteter *Spiritus Sinapis,* vermutlich infolge eines Gehaltes an fremden Schwefelverbindungen oder an Schwefel, die Legal'sche Reaktion deutlich zeigte, obschon die Gegenwart von Aceton von vornherein ausgeschlossen war. Senfspiritus, welcher mit *Oleum Sinapis Pharmac. germ. Ed. IV* dargestellt war, lieferte dagegen unter den gleichen Bedingungen jene Reaktion nicht.

Wir teilen im nachstehenden den Wortlaut der Vorschläge mit, welche der eine von uns (S.), auf Grund der zur Kennzeichnung der Holzgeist, bez. Aceton enthaltenden Tinkturen angestellten Versuche, s. Z. gemacht hat. Zur Ergänzung des nachstehenden wollen wir jedoch noch bemerken, daß wir den Nachweis des Methylalkohols durch Ueberführung desselben in Formaldehyd, unter Anwendung einer schwach glühenden Kupferspirale, ähnlich wie dies nach den Angaben der Kommission der U. S. Revision Comittes für die U. S. Pharmacopeia[1]) geschehen soll, nicht direkt als empfehlenswert erachten konnten, da verschiedene der von uns nach dieser Methode geprüften Tinkturen hierbei kein einwandfreies Resultat lieferten. Dagegen hat der Nachweis des Acetons, sowohl durch die Legal'sche Probe, als auch mit Hilfe der Jodoformreaktion niemals zu Zweifeln Veranlassung gegeben. Wir prüften:

Spiritus	Tinctura Jodi
— aethereus	— Aloës
— Cochleariae	— Arnicae
— Angelic. comp.	— Asae foetid.
— camphorat.	— Benzoës
— caeruleus	— Cantharid.
— Formicarum	— Capsici
— russicus	— Catechu
— sapon.-camph.	— Myrrhae
— saponat.	
— saponis kalini	
— Sinapis	

Die Untersuchung gelangte in der Weise zur Ausführung, daß wir nebeneinander die holzgeisthaltigen Handelsfabrikate und die entsprechenden, aus einer hiesigen Apotheke entnommenen normalen Präparate prüften.

Bei den holzgeisthaltigen Fabrikaten gelang der Acetonnachweis ausnahmslos in unzweideutiger Weise, bei sämtlichen Apothekenpräparaten fiel derselbe dagegen absolut negativ aus.

Ein uns aus einer Apotheke zur Prüfung übermittelter *Spiritus russicus* lieferte dagegen, sowohl nach der Legal'schen, als auch nach der Jodoformprobe starke Acetonreaktion. Die eingezogenen Erkundigungen ergaben, daß in demselben ein holzgeisthaltiges Handelsfabrikat vorlag.

Das von uns bei den einzelnen Präparaten angewendete Verfahren des Acetonnachweises ist folgendes:

Spiritus Sinapis.

10 ccm Senfspiritus werden in einer kleinen Retorte mit 1 ccm Kalilauge von 15% versetzt und von dieser Mischung, unter Anwendung eines kleinen Liebig'schen Kühlers, etwa 10 ccm vorsichtig abdestilliert.

a) 2 ccm obigen Destillats werden mit 20 ccm Wasser verdünnt, alsdann wird das Gemisch mit 1 ccm Nitroprussidnatriumlösung[2])

[1]) Americ. Journ. of Pharm. 1905.
[2]) 1:100, frisch bereitet.

versetzt und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Die zitronengelb gefärbte Flüssigkeit werde durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure wieder vollständig entfärbt.

Bei Gegenwart von acetonhaltigem Holzgeist tritt nach Zusatz der Natronlauge eine rotgelbe und nach dem Ansäuern mit Essigsäure eine violette Färbung auf.

b) 5 ccm obigen Destillats werden mit 50 ccm Wasser verdünnt, alsdann wird das Gemisch mit 1 ccm Jodlösung[1]) versetzt und hierauf mit Ammoniakflüssigkeit stark alkalisch gemacht. Sollte nach Verlauf von 10 Minuten die braunschwarze Färbung nicht verschwunden sein, so füge man zur Entfärbung wiederholt eine kleine Menge gepulverten Natriumthiosulfats zu. Die Flüssigkeit sei alsdann klar und farblos und scheide kein Jodoform aus. Letzteres würde sich, falls ein acetonhaltiger Spiritus vorläge, bei weiterem Stehen als ein gelbliches, krystallinisches Pulver absetzen.

Spiritus Cochleariae.

Die Prüfung ist, entsprechend der des Spiritus Sinapis, auszuführen.

Bei der Ausführung der Jodoformreaktion entfärbte sich das Destillat des normalen Löffelkrautspiritus, nach Zusatz von Natriumthiosulfat, wesentlich langsamer, als bei sämtlichen anderen, von uns geprüften Präparaten. Nach Verlauf von ½—1 Stunde resultierte jedoch auch hier eine vollkommen klare, wasserhelle Flüssigkeit, während das acetonhaltige Fabrikat sich auf Zusatz von Natriumthiosulfat rasch entfärbte, unter Abscheidung beträchtlicher Jodoformmengen.

Die Legal'sche Reaktion lieferte glatt ein unzweideutiges Resultat.

Spiritus camphoratus.

1. 2 ccm Kampferspiritus werden mit 20 ccm Wasser verdünnt und wird das Gemisch alsdann filtriert. Das Filtrat werde direkt mit Nitroprussidnatriumlösung nach a) geprüft.

2. 5 ccm Kampferspiritus werden mit 50 ccm Wasser verdünnt und wird das Gemisch alsdann filtriert. Das Filtrat werde direkt mit Jodlösung nach b) geprüft (siehe Spirit. Sinapis).

Tinctura Jodi.

1. 2 ccm Jodtinktur werden mit 20 ccm Wasser verdünnt und wird das Gemisch alsdann durch vorsichtigen Zusatz von gepulvertem Natriumthiosulfat entfärbt. Die farblose Flüssigkeit werde hierauf mit 1 ccm Nitroprussidnatriumlösung (1:100) versetzt und sodann mit Natronlauge alkalisch gemacht. Die gelb gefärbte Flüssigkeit werde durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure wieder vollständig entfärbt. Bei Gegenwart von acetonhaltigem Holzgeist tritt in letzterem Falle eine Violettfärbung ein.

2. 5 ccm Jodtinktur werden mit 50 ccm Wasser verdünnt und wird das Gemisch hierauf mit Ammoniakflüssigkeit bis zur stark

[1]) 1 Teil Jod, 2 Teile Jodkalium, 10 Teile Wasser.

alkalischen Reaktion versetzt. Sollte nach Verlauf von 10 Minuten die braunschwarze Färbung nicht verschwunden sein, so füge man zur Entfärbung wiederholt eine geringe Menge gepulverten Natriumthiosulfats zu. Die Flüssigkeit sei alsdann klar und farblos und scheide kein Jodoform aus. Letzteres würde sich, falls eine acetonhaltige Tinktur vorläge, bei weiterem Stehen als ein gelbliches, krystallinisches Pulver absetzen.

Spiritus, Spiritus aethereus und Spiritus Formicarum.

1. 2 ccm obiger Flüssigkeiten werden mit 20 ccm Wasser vermischt und wird das Gemisch direkt mit Nitroprussidnatriumlösung nach a) geprüft.
2. 5 ccm obiger Flüssigkeiten werden mit 50 ccm Wasser vermischt und wird das Gemisch direkt mit Jodlösung nach b) geprüft (siehe Spirit. Sinapis).

Spiritus saponatus, Spiritus saponat.-camphor., Spiritus saponis kalini, Spiritus Angelicae comp., Spiritus russicus, Tinctura Aloës, Tinctura Arnicae, Tinctura Asae foet., Tinctura Benzoës, Tinctura Cantharid., Tinctura Catechu, Tinctura Capsici.

Je 10 ccm obiger Flüssigkeiten werden in einer kleinen Retorte mit 20 ccm Wasser verdünnt und von dieser Mischung unter Anwendung eines kleinen Liebig'schen Kühlers, etwa 10 ccm vorsichtig abdestilliert. Von diesem Destillate werden 2 ccm für die Nitroprussidnatriumreaktion a), 5 ccm für die Jodoformreaktion b) verwendet (siehe Spirit. Sinapis).

Sollten die mit der zehnfachen Menge Wasser zur Ausführung der Reaktionen a) bezw. b) verdünnten Destillate nicht klar sein, so sind dieselben vor der Benutzung zu jenen Reaktionen, nötigenfalls nach vorhergegangenem Schütteln mit wenig Talkpulver, durch ein kleines mit Wasser angefeuchtetes Filter zu filtrieren.

Spiritus caeruleus.

10 ccm werden mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, die Flüssigkeit mit Wasser zu 30 ccm verdünnt und alsdann, wie oben angegeben, etwa 10 ccm vorsichtig abdestilliert. Von diesem Destillat sind dann 2 bezw. 5 ccm in obiger Art nach a) bezw. b) zu prüfen.

Tinctura Myrrhae.

20 ccm Myrrhentinktur werden direkt (ohne Wasserzusatz) der Destillation, wie oben angegeben, unterworfen und hierbei etwa 10 ccm Destillat aufgefangen. Von diesem Destillat sind dann 2 bezw. 5 ccm in obiger Art nach a) bezw. b) zu prüfen.

Eine Verdünnung der Myrrhentinktur mit Wasser ist vor der Destillation nicht empfehlenswert, da hierbei ein Destillat resultiert, welches sich bei weiterer Verdünnung mit Wasser derartig trübt, daß dasselbe nur schwer zu klären ist.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

192. Ueber das Scopolamin und das Scopolin.

Von Ernst Schmidt.

(Eingegangen den 15. VII. 1905.)

Aus meinen früheren Untersuchungen über das Scopolamin[1]) geht hervor, daß diese Base durch kochendes Barytwasser in Scopolin und Atropasäure glatt gespalten wird:

$$\underset{\text{Scopolamin}}{C_{17}H_{21}NO_4} = \underset{\text{Scopolin}}{C_8H_{13}NO_2} + \underset{\text{Atropasäure}}{C_9H_8O_2}$$

Das Resultat dieser Spaltung ist das nämliche, gleichgültig, ob dabei aktives oder inaktives Scopolamin als Ausgangsmaterial zur Verwendung gelangt. Es erinnert dieser Zerfall des Scopolamins an den, welchen das Atropin und das Hyoscyamin unter den gleichen Versuchsbedingungen in Tropin und Atropasäure erleiden:

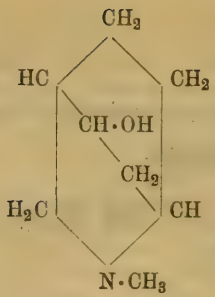
$$\underset{\text{Atropin, Hyoscyamin}}{C_{17}H_{23}NO_3} = \underset{\text{Tropin}}{C_8H_{15}NO} + \underset{\text{Atropasäure.}}{C_9H_8O_2}$$

Auch in anderer Beziehung waren, ganz abgesehen von der verwandten mydriatischen Wirkung, Aehnlichkeiten zwischen dem Atropin und Hyoscyamin und dem optisch aktiven und inaktiven Scopolamin nicht zu verkennen. So ging aus den Untersuchungen, welche von mir und von Herrn W. Luboldt über das Scopolin, die Spaltungsbase des Scopolamins, ausgeführt wurden, zunächst hervor, daß dasselbe, ebenso wie das Tropin, eine tertiäre Base ist. Weiter ergab sich, daß Tropin und Scopolin je eine Hydroxylgruppe enthalten, und daß das Stickstoffatom in beiden Basen in Gestalt der Gruppe $>N\cdot CH_3$ vorhanden ist.

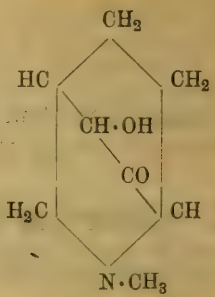
Diese Beziehungen, welche zwischen Tropin und Scopolin obwalten, schienen zu einem einfachen Ausdruck zu gelangen durch eine Formel, die Eykman, unter Berücksichtigung der von Merling für das Tropin aufgestellten, auf physikalischem Wege (aus Beobachtungen über das Brechungsvermögen) für das Scopolin ableitete:

---

[1]) Archiv d. Pharmazie 1892, 1894, 1898.

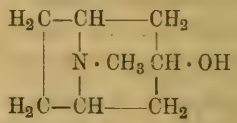


Tropin (Merling).



Scopolin (Eykman).

Obschon alle bis dahin an dem Scopolin gemachten Beobachtungen mit obiger Formel im Einklang standen, so ist dieselbe doch in der jüngsten Zeit, abgesehen davon, daß die Existenz der CO-Gruppe in dem Scopolin nicht bewiesen war, sehr zweifelhaft geworden, nachdem R. Willstätter durch seine schönen Untersuchungen gelehrt hatte, daß in dem Tropin nicht ein sechsgliedriger, sondern nur ein fünfgliedriger Ring enthalten ist:



Tropin (Willstätter).

Bei den weiteren Versuchen, welche ich im Anschluß an die Arbeit von W. Luboldt anstellte, um die Konstitution des Scopolins aufzuklären, habe ich mein Augenmerk zunächst auf die Kennzeichnung des zweiten, in dem Molekül dieser Base enthaltenen Sauerstoffatoms gerichtet, und zwar war ich, im Hinblick auf die Eykman'sche Formel bemüht, in erster Linie zu konstatieren, ob das Scopolin eine Ketongruppe enthält oder nicht. Die zahlreichen Versuche, welche ich unter Aufwendung von viel Zeit und viel Material in dieser Richtung ausführte, haben jedoch nur negative Resultate ergeben.

Das Vorhandensein einer Ketongruppe in dem Molekül des Scopolins hatte von vornherein eine gewisse Wahrscheinlichkeit, da es Herrn W. Luboldt gelungen war, durch erschöpfende Methylierung des Scopolins zu einer stickstofffreien Verbindung zu gelangen, die anscheinend mit Phenylhydrazin ein Reaktionsprodukt lieferte.

(Fortsetzung folgt.)

Alypin

Neues Anästheticum.

Vollwertiger Ersatz für Cocain, bei gleich anaesthesierender Kraft erheblich **weniger giftig als Cocain.** Ruft **am Auge keine Störungen** hervor. Leicht löslich, gut resorbierbar. Die völlig neutralen Lösungen lassen sich sterilisieren und mit Nebennierenpräparaten combinieren.

Dos.: 1—2—5—10% Lösungen oder Salben.

Citarin

harnsäurelösendes Formaldehydderivat.

Neues Mittel gegen Gicht,

prompt wirkend, unschädlich, angenehm im Geschmack.

Mesotan

wirksamster Salicylester zur lokalen Behandlung von rheumatischen Affektionen; auch gegen Fussschweiss empfohlen

Anw.: m. Olivenöl gemischt aufzupinseln oder als 25% Vaselinsalbe einzureiben, unter Wechsel der Applikationsstelle.

Protargol

Eisen-Somatose

FARBENFABRIKEN vorm. FRIEDR. BAYER & Co. ELBERFELD — BAYER

Aristochin

Theocin-Natr. acet.

Creosotal-Bayer

Duotal-Bayer

Theobromin. pur., Theobromin.-Natr. salicylic. — *Phenacetin — Sulfonal — Piperazin — Salol— Salicylsäure und salicylsaures Natron*

„Marke Bayer“

bekannt durch grösste Reinheit und hervorragend schönes Aussehen.

Acid. salicylic. voluminos., besonders geeignet für Handverkauf.

Einrichtungen Apotheken-

in einfacher wie reicher Ausführung

liefert

Peter Sauerwein, Tischlermeister

Berlin SW., Belle-Alliance-Strasse 84.

Franz Klein, Cigarren-Importeur

Charlottenburg, Kantstr. 51.

Telephon 4012 u. 4347. Telephon 4012 u. 4347.

Lieferant zahlreicher Vereine

empfiehlt

abgelagerte Hamburger und Bremer Cigarren von 45—300 Mark per Mille.

Nicht Convenirendes wird umgetauscht. Probesendungen zum Kistenpreis.

Lager von echten russischen, türkischen, egyptischen Cigaretten, sowie feinsten holländischen Rauchtabaken.

Geschäftsprincip: Darbietung unübertrefflicher Qualitäten.

Mechling's China-Eisenbitter

Ueber 600 ärztliche Atteste

Sehr lohnender Handverkaufsartikel

Zu beziehen durch alle Engrosfirmen eventl. durch

E. Mechling, pharm. Präp.

Mülhausen i. E.

— Proben kostenfrei. —

Sapolentum Hydrarg. Görner

zur farblosen Quecksilber-Schmierkur

ist in Gelatinekapseln dispensierte 33 1/3 % Quecksilbersalbe, löst sich in Wasser.

Preis für 1 Schachtel mit je 10 Kapseln: à 3 gr. = 1.50, à 4 gr. = 1.75, à 5 gr. = 2 M., wie ungt. ciner. in Papier.

Zu beziehen durch alle Großhandlungen oder direkt von

Görner, Hofapotheker

Berlin W., Ansbacherstr. 8.

Prof. Dr. Soxhlet's Nährzucker

als Zusatz zur Kuhmilch, beste Dauernahrung für gesunde und kranke Säuglinge, vom frühesten Lebensalter an, klinisch bewährt bei akuten und chronischen Verdauungsstörungen. Detailpreis der Büchse von 1/2 kg Inhalt **Mk. 1.50**; Detailpreis der Büchse von 300 gr Inhalt **Mk. 1.—**.

Verbesserte Liebigsuppe in Pulverform. Die Büchse à 1/2 kg Inh. **Mk. 1.50.**

Nährzucker-Kakao,

wohlschmeckendes, kräftigendes Nährpräparat für Kinder und Erwachsene, Kranke und Genesende. Detailpreis der Büchse von 1/2 kg Inhalt **Mk. 1.80.**

In den meisten Apotheken.

Nährmittelfabrik München, G. m. b. H., in Pasing.

Einbanddecken

zum

Archiv der Pharmazie

von 1891 bis 1904

in guter Ausführung, Kaliko-Bezug mit vorgedrucktem Titel und Rückentitel in Goldschrift. — **Preis 70 Pf.**

Die geehrten Leser werden gebeten bei Bestellungen auf die Anzeigen unserer Zeitschrift Bezug nehmen zu wollen.

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 243. Heft 8.

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1905.

Ausgegeben den 28. November 1905.

INHALT.

Seite

E. **Schmidt**, Ueber das Scopolamin und das Scopolin (Schluß) 561

C. **Hartwich**, Beitrag zur Kenntnis einiger technisch und pharmazeutisch verwendeter Gallen 584

K. **Holdermann**, Ueber Quecksilberoxycyanid 600

W. **Schellens**, Ueber das Verhalten von pflanzlichen und tierischen Textilstoffen zu Metallsalz 617

A. **Schroeder**, Beiträge zur Kenntnis einiger ausländischer Fette und Oele 628

C. **Hartwich**, Beitrag zur Kenntnis einiger technisch und pharmazeutisch verwendeter Gallen, Nachschrift 640

Eingegangene Beiträge.

K. **Holdermann**, Weitere Bemerkungen über den antiseptischen Wert des Hydrargyrum oxycyanatum.

M. **Scholtz**, Bestimmung der Schwefelsäure auf jodometrischem Wege.

A. **Tschirch** und W. **Bergmann**, Ueber die Heerabol-Myrrhe.

G. **Greuel**, Georg Kirchen's Leipziger Herbar, angelegt in den Jahren 1600—1606.

(Geschlossen den 20. XI. 1905.)

Die

direkten Steuern in Preussen

für den **Gebrauch der Apotheker** bearbeitet.

Enthaltend:

Einkommensteuergesetz,

nebst Anleitung zur Selbsteinschätzung.

Ergänzungssteuer. — Gewerbe- und Betriebssteuer.

Grund- und Gebäudesteuern. — Gemeindesteuern.

— Dritte, neubearbeitete Auflage. —

Herausgegeben vom

Deutschen Apotheker-Verein.

Anzeigen.

1/1 Seite zum Preise von M 50.—; 1/2 Seite zum Preise von M 30.—; 1/4 Seite zum Preise von M 20.—; 1/8 Seite zum Preise von M 10.—. Die Grundschrift ist Petit. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 4200 — M 10.—. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Verhalten des Scopolins gegen Hydroxylamin.

Ich habe zunächst versucht, das Scopolin direkt mit Hydroxylamin in Reaktion zu versetzen, ohne jedoch das gesteckte Ziel zu erreichen. Obschon ich die Versuchsbedingungen in der verschiedensten Weise variierte, habe ich jedoch nie die Bildung eines Oxims beobachtet, vielmehr lieferten alle Reaktionsprodukte nur unverändertes Scopolin. Letzteres wurde als solches durch den Schmelzpunkt, sowie durch Ueberführung in das Golddoppelsalz identifiziert.

Bei der Darstellung dieser Golddoppelsalze habe ich bisweilen die Bildung eines Aurichlorids beobachtet, welches sowohl in der Krystallform, als auch in der Zusammensetzung von dem gewöhnlichen Scopolingoldchlorid abwich. Während letzteres sich aus konzentrierter Lösung zunächst in federbartartig gruppierten, kleinen Kryställchen ausscheidet, die beim Verbleiben in der Mutterlauge nach kürzerer oder längerer Zeit in durchsichtige, kompakte orangegelbe Krystalle der Formel ($C_8H_{13}NO_2$, $HCl + AuCl_3 + \frac{1}{2} H_2O$) übergehen, resultierte das aus jenen Hydroxylaminreaktionsprodukten dargestellte Golddoppelsalz in glänzenden, blätterigen Krystallen, bezüglich bei langsamer Verdunstung der betreffenden Lösungen in großen, rhombischen Tafeln der Formel ($C_8H_{13}NO_2$, $HCl + AuCl_3 + H_2O$). Beim Umkrystallisieren letzterer Krystalle resultierten entweder direkt wieder glänzende Blättchen, oder federbartartig gruppierte Krystalle, die beim Verweilen in der Mutterlauge jedoch allmählich wieder in glänzende Blättchen übergingen.

Dem nämlichen Golddoppelsalze bin ich auch begegnet bei der Identifizierung der bei der Einwirkung verschiedener Reduktionsmittel auf das Scopolin erhaltenen Produkte.

Golddoppelsalze verschiedener Provenienz:

a) aus dem Einwirkungsprodukt des Hydroxylamins,
b) „ „ „ „ von Natriumamalgam,
c) „ „ „ „ Natrium in siedendem Amylalkohol,

lieferten folgende analytische Daten:

a) 0,2947 g verloren bei 100° 0,0102 g an Gewicht.
b) 0,2469 „ „ „ 100° 0,0091 „ „ „
c) 0,2270 „ „ „ 100° 0,0073 „ „ „

	Gefunden: a)	b)	c)	Berechnet für: $C_8H_{13}NO_2$, $HCl + AuCl_3 + H_2O$:
H_2O	3,58	3,64	3,29	3,51.

a) 0,2845 g wasserfreies Salz enthielten 0,1127 g Au.
b) 0,2370 „ „ „ „ 0,0935 „ „
c) 0,2293 „ „ „ „ 0,0902 „ „

JAN 13 1906

	Gefunden:			Berechnet für
	a)	b)	c)	$C_8H_{13}NO_2, HCl + AuCl_3$:
Au	39,61	39,45	39,33	39,71.

In dem Schmelzpunkte: 225—226°, zeigte dieses Golddoppelsalz nach dem Trocknen wenig Unterschied von dem gewöhnlichen Scopolamingoldchlorid: 223—225°. Auch das aus jenem Golddoppelsalze dargestellten Hydrochlorid zeigte in der Form und in der Zusammensetzung keine wesentliche Differenz von dem Scopolinhydrochlorid.

0,2703 g verloren bei 100° 0,0236 g an Gewicht und lieferten 0,185 g AgCl.

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{13}NO_2, HCl + H_2O$:
H_2O	8,73	8,59
HCl	17,40	17,42.

Das aus diesem Hydrochlorid dargestellte Platindoppelsalz unterschied sich dagegen in der Form und in der Zusammensetzung von dem Scopolinplatinchlorid. Während letzteres in rotbraunen, durchscheinenden, bei 228—230° schmelzenden Krystallen der Formel $(C_8H_{13}NO_2, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ resultiert, krystallisiert ersteres in rotgelben, glänzenden, wasserfreien Prismen, die bei 228° schmelzen.

0,2086 g verloren bei 100° nichts an Gewicht und lieferten 0,0564 g Pt.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_8H_{13}NO_2, HCl)_2PtCl_4$:
Pt	27,04	27,08.

Das aus jenem blätterigen Goldsalze isolierte Scopolin schmolz, ebenso wie das direkte Scopolaminspaltungsprodukt, bei 110° und siedete bei 241—243°. Dies Verhalten der freien Base weist darauf hin, daß es sich hier wohl kaum um eine Verschiedenheit der betreffenden Basen an sich, sondern nur um eine, durch den wechselnden Krystallwassergehalt bedingte Differenz in der Krystallform der betreffenden Gold- und Platindoppelsalze handelt. Die verschiedenen Formen des Scopolingoldchlorids bilden z. Z. den Gegenstand krystallographischer Messungen; nach deren Abschluß werde ich auf dieselben, unter Beifügung einiger anderer Beobachtungen, welche ich gelegentlich an diesen Doppelsalzen gemacht habe, zurückkommen.

Da es nicht ausgeschlossen war, daß die nach der Eykman'schen Formel der CO-Gruppe benachbarte OH-Gruppe einen negativen Einfluß auf die Oximbildung ausüben konnte, habe ich die Versuche mit Hydroxylamin auch mit Acetylscopolin wiederholt, ohne jedoch zu einem besseren Resultate zu gelangen. Auch unter Verwendung von Methylscopolin und Acetylmethylscopolin war keine Oximierung zu konstatieren.

Verhalten des Scopolins gegen Phenylhydrazin etc.

Nicht besser als bei Anwendung von Hydroxylamin waren die Resultate bei Benutzung von Phenylhydrazin, welches ich unter verschiedenen Bedingungen suchte mit Scopolin in Reaktion zu versetzen. Bei längerem Erhitzen von Scopolin mit essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Dampfbade resultierte zwar eine beträchtliche Menge von farblosen, blätterigen, bei 130° schmelzenden Krystallen, jedoch erwiesen sich dieselben durch die Analyse nur als Acetylphenylhydrazin.

1. 0,1753 g lieferten 0,4148 g CO_2 und 0,1036 g H_2O.
2. 0,1718 g lieferten 29 ccm Stickstoff bei 745 mm Druck und 19,6° C.

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$NH_2(C_2H_3O)—NH \cdot C_6H_5$:
C	63,96	—	64,00
H	6,51	—	6,66
N	—	19,15	18,66.

Nach den in Beilstein's Handbuch vorliegenden Literaturangaben entsteht das Acetylphenylhydrazin bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylhydrazin, beim Kochen von Phenylhydrazin mit Eisessig, sowie beim Erwärmen von Phenylhydrazin mit Acetamid. Ich war daher zunächst überrascht, daß unter obigen Bedingungen die Bildung dieser Verbindung in so glatter Weise erfolgte. Daß das Scopolin bei dieser Reaktion keine Rolle spielt, geht daraus hervor, daß die mit Essigsäure angesäuerte Phenylhydrazinacetatlösung allein, bereits nach dreistündigem Erhitzen im Dampfbade, und darauf folgendem Eindampfen der Lösung, die gleiche Verbindung lieferte.

Auch Semikarbazid und Amidoguanidin, welches ich der Freundlichkeit von Herrn Professor J. Thiele verdankte, reagierten nicht auf das Scopolin.

Versuche, die eventuell in dem Scopolin enthaltene CO-Gruppe durch Reduktion in die Gruppe CH · OH zu verwandeln, waren ebenfalls ohne Erfolg, gleichgültig, ob als Reduktionsmittel Zink und Salzsäure, Natriumamalgam, Natrium in siedender absolut alkoholischer Lösung, Natrium in siedender Amylalkohollösung oder Aluminiumamalgam angewendet wurde.

Auch gegen Jodwasserstoffsäure und Zinkstaub bei 0°, ein Agens, durch welches R. Willstätter das Tropinon leicht zu reduzieren vermochte, verhielt sich das Scopolin indifferent. Das Gleiche war der Fall gegen wässerige Cyanwasserstoffsäure von 12 %, sowie gegen Cyankalium und Salzsäure bei 0°.

Die Identifizierung dieser verschiedenartigen Reaktionsprodukte geschah entweder durch Isolierung des Scopolins als solchen, oder durch geeignete Ueberführung derselben in Golddoppelsalze. Hierbei resultierte entweder Scopolingoldchlorid in seiner typischen Form, oder es wurde das im vorstehenden beschriebene Aurichlorid der Formel $C_8H_{13}NO_2, HCl + AuCl_3 + H_2O$ erhalten. Die weitere Charakterisierung dieser Doppelsalze erfolgte durch die Bestimmung des Schmelzpunktes und die Ermittelung des Goldgehaltes. Letzterer schwankte bei den zahlreichen, zu diesem Zweck ausgeführten Bestimmungen zwischen 39,60 und 39,76 .

Verhalten des Scopolins gegen Benzaldehyd.

Aus den Untersuchungen von Wallach, Haller, Claisen, Vorländer u. a. geht hervor, daß zyklische Ketone, welche die Gruppe $CH_2—CO—$ oder $CH_2—CO—CH_2$ enthalten, leicht mit einem bezw. zwei Molekülen Benzaldehyd in Kondensation treten. Diese Reaktion ist in neuerer Zeit von R. Willstätter[1]) mit überraschendem Erfolg auf das Tropinon zur Anwendung gebracht und durch dieselbe (Bildung eines Dibenzaltropinons) erwiesen werden, daß in dieser Base die Gruppe $CH_2—CO—CH_2$ und in dem Tropin daher die Gruppe $CH_2—CH \cdot OH—CH_2$ enthalten ist. Nach diesen Beobachtungen lag es nahe, auch das Scopolin nach dieser Richtung hin einer Prüfung zu unterziehen. Wenn das Scopolin wirklich eine CO-Gruppe enthält, was allerdings nach dem im vorstehenden skizzierten Verhalten sehr zweifelhaft erscheinen muß, so war bei der sonstigen Aehnlichkeit dieser Base mit dem Tropin auch die Möglichkeit vorhanden, daß dieselbe mit einer oder mit zwei CH_2-Gruppen in Verbindung steht. In diesem Falle würde die Bildung eines Benzal- bezw. Dibenzalscopolins zu erwarten gewesen sein.

Von diesen Erwägungen geleitet, habe ich Scopolin und Benzaldehyd in molekularen Mengen in wenig Eisessig gelöst, diese Lösung unter Abkühlung mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt und sie hierauf mehrere Tag lang sich selbst überlassen. Die gelbbraune Flüssigkeit wurde alsdann mit Wasser verdünnt, wodurch sich nur Benzaldehyd unverändert wieder abschied. Das Vorhandensein eines Benzalscopolins konnte in dem abgeschiedenen Liquidum nicht konstatiert werden. Dagegen lieferte die wässerige Flüssigkeit auf Zusatz von Goldchlorid eine große Menge eines krystallinischen Niederschlags, der sich beim Umkrystallisieren in stark glänzende, blätterige Krystalle

[1]) Ber. d. chem. Ges. 1897, 731 u. 2681.

verwandelte. Der Schmelzpunkt dieses Doppelsalzes lag lufttrocken bei 208—213°. Die Analyse desselben ergab folgende Daten:

0,248 g lieferten 0,0916 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{12}(C_2H_3O)NO_3$, $HCl + AuCl_3$:
Au 36,80	36,69.

Aus diesen Daten, sowie aus dem gesamten Verhalten ging hervor, daß in der analysierten Verbindung nur das Golddoppelsalz des Acetylscopolins vorlag, einer Verbindung, die ich vor Jahren sowohl durch Einwirkung von Acetylchlorid, als auch von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Scopolin erhalten hatte.

Aus dem Filtrate der direkten Goldchloridfällung resultierte beim vorsichtigen Eindunsten, neben wenig Acetylscopolingoldchlorid, nur Scopolingoldchlorid.

Unter obigen Versuchsbedingungen hatte somit nur eine Acetylierung des angewendeten Scopolins stattgefunden, ein Prozeß, der sich sonderbarerweise auch vollzieht, wenn Scopolin mit Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure auf 160° erhitzt wird[1]).

Die Bildung eines Benzalscopolins konnte ebensowenig konstatiert werden, als ein Gemisch von Benzaldehyd und Scopolin in verdünnt-alkoholischer Lösung längere Zeit der Einwirkung von verdünnter Natronlauge ausgesetzt wurde.

Nach diesen zahlreichen, den Nachweis des Vorhandenseins der CO-Gruppe bezweckenden Versuchen, welche sämtlich nur ein negatives Resultat geliefert hatten, war es von vornherein unwahrscheinlich, daß sich das Scopolin würde in ein Nitroderivat verwandeln lassen. In der Tat resultierte auch nur Acetylscopolin, als eine Lösung von Scopolin und Amylnitrit in Eisessig bei 0° mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt und alsdann mehrere Tage sich selbst überlassen wurde. Das unter diesen Bedingungen gebildete Acetylscopolin wurde durch Ueberführung in sein charakteristisches Golddoppelsalz identifiziert; gefunden: Au 36,72 %, berechnet 36,69 %.

Methylierung des Scopolins.

Nach den vorstehenden Beobachtungen, aus denen wohl mit Sicherheit hervorging, daß das zweite Sauerstoffatom dem Molekül des Scopolins nicht in Gestalt einer CO-Gruppe eingefügt sein kann, habe ich zunächst noch einige Versuche über die erschöpfende Methylierung dieser Base angestellt, da Herr W. Luboldt[2]) auf diesem Wege zu einem stickstofffreien Körper gelangt war, der sich

[1]) W. Luboldt, dieses Archiv 1898.

[2]) Dieses Archiv 1898.

anscheinend durch Phenylhydrazin in ein Phenylhydrazon verwandeln ließ. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Resultate stimmen im allgemeinen mit denen überein, welche Herr Luboldt erzielte. Auch ich gelangte auf diesem mühsamen Wege, unter Aufwendung von viel Untersuchungsmaterial, schließlich zu einer stickstofffreien Verbindung, deren Eigenschaften jedoch zu einem weiteren Studium umsoweniger einluden, als die Ausbeute daran in keinem Verhältnis zu dem angewendeten Scopolin stand.

Bei der erschöpfenden Methylierung des Scopolins bin ich jedoch einem Methylscopolin begegnet, dessen Bildung seinerzeit von Herrn Luboldt nicht beobachtet wurde. Das von mir dargestellte Methylscopolin bildete ein blaßgelbes, ziemlich dickflüssiges, stark alkalisch reagierendes Liquidum von schwach narkotischem Geruche. Bei langsamer Verdunstung der ätherischen Lösung desselben schied sich ein Teil dieses Produktes in langen, nadelförmigen Krystallen aus, während die Hauptmenge des Methylscopolins die ursprüngliche ölige Beschaffenheit behielt. Durch Abpressen und Umkrystallisieren aus Wasser ließ sich diese Verbindung in farblose, bei 69—70° schmelzende Nadeln überführen. Diese Base lieferte, zum Unterschiede von dem flüssigen Methylscopolin, ein in glänzenden, federbartartig gruppierten Nadeln krystallisierendes Golddoppelsalz, dessen Schmelzpunkt bei 154° C. lag.

Die Analyse desselben ergab:

1. 0,1490 g enthielten 0,0577 g Au.
2. 0,2204 „ „ 0,0851 „ „

	Gefunden:		Berechnet für
	1.	2.	$C_8H_{12}(CH_3)NO_2, HCl + AuCl_3$:
Au	38,72	38,61	38,64.

Verhalten des Scopoligenins gegen Zinkstaub.

Wird das nach Angabe von W. Luboldt[1]) durch vorsichtige Oxydation von Scopolin in alkalischer Lösung erhaltene Scopoligenin (Norscopolin), gemengt mit der 15—20fachen Menge Zinkstaub, in einer Wasserstoffatmosphäre der trockenen Destillation unterworfen, so treten anscheinend die gleichen Zersetzungsprodukte auf wie bei dem Tropigenin (Nortropin). Neben brennbaren, Bromlösung entfärbenden Kohlenwasserstoffen, resultierte ein stark alkalisch reagierendes, pyridinartig riechendes Liquidum, auf welchem geringe Mengen von teerartigen Produkten schwammen. Nach dem Lösen des Destillats in verdünnter Salzsäure und Destillieren der filtrierten

[1]) Dieses Archiv 1898.

Lösung mit Sodalösung wurde ein farbloses Destillat erzielt, welches ein in langen Nadeln krystallisierendes, bei 250° noch nicht schmelzendes Golddoppelsalz lieferte, das sich nach seinem Verhalten und nach seiner Zusammensetzung als Pyridingoldchlorid erwies.

0,2452 g enthielten 0,1154 g Au und lieferten 0,3325 g AgCl.

Gefunden:		Berechnet für $C_5H_5N, HCl + AuCl_3$:
Au	47,06	47,01
Cl	33,52	33,89.

Verhalten des Scopolins gegen Brom.

(Mitbearbeitet von Dr. R. Gaze.)

Wird eine Auflösung von Scopolin in Chloroform mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt, so verschwindet zunächst die Bromfärbung vollständig, ohne daß sich jedoch eine erhebliche Entwickelung von Bromwasserstoff bemerkbar macht. Fährt man mit dem Zusatz der Bromlösung bis zum Eintritt der bleibenden Gelbfärbung fort, so scheidet sich ein öliges Liquidum in reichlicher Menge aus. Nach dem Verdunsten des Chloroforms erstarrt dieses Liquidum beim Stehen über Aetzkalk allmählich zu einer krystallinischen, in Wasser leicht löslichen Masse. Beim Umkrystallisieren resultieren tafelförmige, farblose Krystalle von Scopolinhydrobromid.

Gefunden:		Berechnet für $C_8H_{13}NO_2, HBr$:
Br	34,10	33,90.

Wird zerriebenes Scopolin unter einer Glasglocke der Einwirkung von überschüssigem Bromdampf ausgesetzt, so verschwindet letzterer nach Verlauf von mehreren Tagen fast vollständig, während das Scopolin in ein tief rotbraun gefärbtes, dickflüssiges Liquidum übergeht. An der Luft extrahiert letzteres Bromdampf; schließlich verbleibt eine rotgelbe, feste Masse, welche sich in Wasser, unter Abscheidung öliger, brauner Tropfen eines Perbromids, löst. Nach Zusatz von Alkohol und Erwärmen im Wasserbade resultierte schließlich eine blaßgelbe Flüssigkeit, welche beim Verdunsten farblose, blätterige Krystalle lieferte. Letztere sinterten bei 225° unter Bräunung zusammen, um gegen 230° unter vollständiger Zersetzung zu schmelzen.

0,330 g dieser Krystalle verloren bei 100° 0,0037 g = 1,10% an Gewicht. Die Trockensubstanz lieferte 0,2699 g AgBr.

Gefunden:		Berechnet für $C_8H_{13}NO_2, HBr$:	$C_7H_{11}NO_2, HBr$:
Br	35,20	33,90	36,03.

Die Mutterlaugen dieses Hydrobromids lieferten Krystallisationen, die sich in ihrem Verhalten kaum von demselben unterschieden. Da

in diesen Hydrobromiden anscheinend kein einheitliches Produkt vorlag, wurden dieselben durch Digestion mit Chlorsilber in Hydrochloride und letztere alsdann in Golddoppelsalze übergeführt.

Die erste Krystallisation bestand aus kleinen, federbartartig gruppierten, bei 220—223° schmelzenden Kryställchen. Nach Form, Schmelzpunkt und Goldgehalt bestanden dieselben aus Scopolingoldchlorid.

0,2396 g getrocknetes Salz enthielten 0,0952 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{13}NO_2, HCl + AuCl_3$:
Au 39,73	39,75.

Die zweite Krystallisation, welche nach weiterem Zusatz von Goldchloridlösung und langsamem Erkaltenlassen erfolgte, bestand aus einem Gemisch von kleinen, federbartartig gruppierten Kryställchen und kompakten, durchsichtigen Nadeln. Diese Ausscheidungen ließen sich durch Auslesen, sowie auch durch gelindes Erwärmen mit der Mutterlauge, wobei die federbartartigen Krystalle wieder in Lösung gingen, wogegen die kompakteren Nadeln ungelöst blieben, trennen. Die nadelförmigen Krystalle schmolzen nach dem Umkrystallisieren bei 230—233°. Die Analyse derselben ergab:

0,240 g enthielten 0,0974 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{11}NO_2$, HCl, $AuCl_3$:
Au 40,59	40,90.

Nach Form, Schmelzpunkt und Goldgehalt bestanden diese Krystalle aus Scopoligeningoldchlorid.

Die weiteren Mutterlaugen lieferten ebenfalls nur Gemische aus Scopolin- und Scopoligeningoldchlorid. Gefunden: Au 40,14; 39,98%.

Nach diesen Daten hatte das Brom unter obigen Bedingungen auf das Scopolin im wesentlichen nur unter Bildung von Scopolinhydrobromid und Scopoligeninhydrobromid eingewirkt. Das Scopolin hatte sich somit auch hier wesentlich beständiger erwiesen, als das dem Tropin nahestehende Tropinon, welches nach R. Willstätter[1]) unter obigen Bedingungen in Tetrabromtropinon verwandelt wird.

Wenig anders gestaltete sich die Einwirkung des Broms auf das Scopolin, als dasselbe (2 g) mit 5 ccm Wasser und 2 ccm Brom im geschlossenen Rohre 6 Stunden lang im Wasserbade erhitzt wurde. Das Reaktionsprodukt bildete unter diesen Bedingungen ein tief rotbraun gefärbtes, schweres, öliges Liquidum, welches anscheinend in Wasser nur wenig löslich war. Dasselbe wurde zunächst wiederholt mit Alkohol eingedampft, nach der Entfärbung mit Wasser aufgenommen und die alsdann resultierende trübe Flüssigkeit durch Aus-

[1]) Habilitationsschrift 1896, 41.

schütteln mit Aether von den in Wasser unlöslichen, öligen Produkten (O) befreit.

Die auf diese Weise erhaltene wässerige Lösung lieferte nach dem Verdunsten über Aetzkalk Krystalle, welche nach dem Abtropfen und Abpressen zwischen Fließpapier vollständig farblos erschienen. Ueber Schwefelsäure getrocknet, schmolzen dieselben bei 250° noch nicht, sondern erlitten unter Schwarzfärbung nur allmählich eine Zersetzung.

0,253 g lieferten 0,2136 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{11}NO_2$, HBr:
Br 35,92	36,03.

Nach diesen Daten, sowie nach dem Gesamtverhalten, bestanden diese Krystalle aus dem Hydrobromid des Scopoligenins.

Die Mutterlauge dieser Krystalle lieferte bei weiterer Verdunstung noch eine reichliche Krystallausscheidung, welche durch Waschen mit absolutem Alkohol leicht von dem anhaftenden braunen Sirup befreit werden konnte. Nach dem Umkrystallisieren aus mäßig verdünntem Alkohol resultierten hieraus farblose Tafeln, welche bei 220° zusammensinterten, bei 235° anfingen zu schmelzen und sich bei 254—255° vollständig verflüssigten.

0,3532 g getrockneter Substanz lieferten 0,2856 g AgBr.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{11}NO_2$, HBr:	Berechnet für $C_8H_{13}NO_2$, HBr:
Br 34,39	36,03	33,89.

Die zweite Krystallisation bestand somit auch hier im wesentlichen nur aus dem Hydrobromid des unveränderten Scopolins, dem anscheinend eine kleine Menge von Scopoligeninhydrobromid beigemengt war. Nach Umsetzung mit Chlorsilber lieferte dieses Produkt daher auf Zusatz von Goldchlorid ohne weiteres die charakteristischen, federbartartig gruppierten Krystalle des Scopolingoldchlorids vom Schmp. 222—224°.

Die durch Ausschütteln mit Aether aus dem ursprünglichen Einwirkungsprodukte erhaltenen öligen Massen (O) wurden zur weiteren Reinigung in Alkohol gelöst und diese Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim freiwilligen Verdunsten der durch Alkoholzusatz wieder geklärten Lösung resultierten farblose Krystalle, vermischt mit bräunlichen Oeltropfen. Durch Abpressen dieser Krystalle und wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gelang es schließlich, ein einheitliches, farbloses, bei 110—113° schmelzendes Produkt zu erhalten. Dasselbe erwies sich, nach dem Erhitzen mit Natriumkarbonat, als stark bromhaltig. Zu einer ein-

gehenderen Untersuchung reichte die Menge des vorliegenden Materials, welches wohl als ein Bromsubstitutionsprodukt des Scopolins anzusprechen sein dürfte, nicht aus. Es soll diese Verbindung gelegentlich von neuem dargestellt werden.

Verhalten des Scopolins gegen Jodwasserstoffsäure.

Da die im vorstehenden skizzierten Versuche einen positiven Aufschluß über die Natur des zweiten Sauerstoffatoms im Scopolinmolekül nicht erbracht hatten, habe ich mich zunächst dem Studium des Verhaltens dieser Base gegen Jodwasserstoffsäure zugewendet.

Aus den Versuchen von W. Luboldt[1]) ging hervor, daß das Scopolin durch dreistündige Einwirkung von Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 bei 150—160° im wesentlichen unverändert bleibt. Anders gestalten sich die Verhältnisse bei höherer Temperatur und bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,9. Wird Scopolin mit der vierfachen Menge Jodwasserstoffsäure letzterer Konzentration und etwas rotem Phosphor 3—4 Stunden lang auf ca. 150° erhitzt, so ist in dem Reaktionsprodukte zwar ebenfalls noch unverändertes Scopolin als Hydrojodid enthalten, jedoch ist auch gleichzeitig eine jodreichere Verbindung, das Hydrojodid des Hydrojodscopolins, gebildet. Zur Isolierung letzterer Verbindung wurde der Rohrinhalt durch Eindampfen im Wasserbade von Jodwasserstoff befreit, der Rückstand in Wasser und etwas schwefliger Säure gelöst und die auf diese Weise erhaltene Lösung dann der Krystallisation überlassen. Hierbei schieden sich blaßgelb gefärbte, ziemlich schwer lösliche, kleine Krystalle aus, die durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser leicht farblos erhalten werden konnten. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag bei 196°.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Werte:

J 61,51 61,86.

Dieses Jodid konnte bisher noch nicht in größerer Menge gewonnen werden, da auch bei 150° stets noch ein beträchtlicher Teil des Scopolins unverändert bleibt, bei Temperaturen über 150° dagegen schon die reduzierende Wirkung des Jodwasserstoffes zur Geltung kommt. Die Konstitution dieser Verbindung dürfte sich jedoch wohl der des Hydroscopolinbromids (s. unten) zur Seite stellen. Das Hydrojodid des Hydroscopolinjodids: $C_8H_{14}JNO_2$, HJ, verlangt 61,80% J.

Wesentlich anders als bei 150° gestaltete sich die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure bei 190—200°. Um den Verlauf der unter

[1]) Dieses Archiv 1898.

diesen Bedingungen stattfindenden Reaktion zu studieren, wurde Scopolin mit der vierfachen Menge gesättigter Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor 6 Stunden lang auf 190—200° erhitzt. Die betreffenden Röhren öffneten sich unter starkem Druck. Das Reaktionsprodukt bestand aus einer wenig gefärbten Flüssigkeit, aus der sich beim ruhigen Stehen eine geringe Menge einer schwarzen, teerartigen Masse abschied. Auf der Oberfläche des Reaktionsproduktes schwamm eine leicht bewegliche, in dem Geruch an Petroleum erinnernde Flüssigkeit, die anscheinend aus einem Kohlenwasserstoff bestand.

Die saure Flüssigkeit enthielt, außer Methylamin, eine flüchtige, stark narkotisch riechende Base, der nach den Analysen ihrer Gold- und Platindoppelsalze die Formel $C_8H_{15}N$ zukommt. Diese Base, welche vorläufig als Hydroscopolidin bezeichnet sein mag, zeigt in dem Geruch und in mancher anderen Eigenschaft eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Hydrotropidin $C_8H_{15}N$. Beide Basen scheinen jedoch nicht identisch zu sein, wenigstens stimmt die Krystallform der Platindoppelsalze, wie mir Herr Professor Buß in Münster freundlichst mitteilte, nicht überein.

Ebensowenig ist eine Uebereinstimmung in der Krystallform vorhanden, welche die Platindoppelsalze des Tropidins: $C_8H_{13}N$, und der als Hydroscopolidin bezeichneten Base zeigen.

Um jene flüchtige, dem Anschein nach die Hauptmenge der entstandenen Reaktionsprodukte bildende Base in eine analysierbare Form überzuführen, wurde der Rohrinhalt durch Eindampfen möglichst von Jodwasserstoffsäure befreit, der Verdampfungsrückstand alsdann in verdünntem Alkohol gelöst, die hierdurch erhaltene braune, jodhaltige Flüssigkeit mit schwefliger Säure entfärbt und schließlich mit Chlorsilber im Ueberschuß digeriert. Die auf diese Weise gewonnene, kaum gefärbte Flüssigkeit diente alsdann zur Darstellung von Platin- und Golddoppelsalzen.

Aus einem anderen Teile des Reaktionsproduktes der Jodwasserstoffsäure auf Scopolin wurden die in demselben enthaltenen flüchtigen Basen durch Uebersättigung mit Natronlauge und darauffolgende Destillation mit Wasserdämpfen isoliert. Die aus diesem Destillate dargestellten Platin- und Golddoppelsalze erwiesen sich als identisch mit denen, welche nach obigen Angaben direkt aus dem Jodwasserstoffeinwirkungsprodukte isoliert wurden.

Platindoppelsalz. Das auf die eine oder die andere Weise erhaltene Platindoppelsalz bildete nach dem Umkrystallisieren gut ausgebildete, rotgelbe, durchsichtige Prismen, die kein Krystallwasser enthielten.

Die Analyse desselben ergab folgendes:

1. 0,1873 g lieferten 0,2008 g CO_2 und 0,0823 g H_2O.
2. 0,1875 „ „ 0,2007 „ „ „ 0,0822 „ „
3. 0,1860 „ „ 0,0546 „ Pt.
4. 0,2120 „ „ 0,0620 „ „

	Gefunden:				Berechnet für	
	1.	2.	3.	4.	$(C_8H_{15}N, HCl)_2PtCl_4$:	$(C_8H_{13}N, HCl)_2PtCl_4$:
C	29,24	29,10	—	—	29,11	29,36
H	4,88	4,86	—	—	4,84	4,27
Pt	—	—	29,35	29,24	29,49	29,67.

Golddoppelsalz. Gelbe, federbartartig gruppierte Krystalle, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Die Analyse ergab:

1. 0,2896 g lieferten 0,2208 g CO_2 und 0,0909 g H_2O.
2. 0,2306 „ „ 0,0980 „ Au.

	Gefunden:		Berechnet für	
	1.	2.	$C_8H_{15}N, HCl + AuCl_3$:	$C_8H_{13}N, HCl + AuCl_3$:
C	20,79	—	20,67	20,75
H	3,49	—	3,44	3,02
Au	—	42,49	42,30	42,49.

Aus diesen analytischen Daten, welche ich zum größten Teil der freundlichen Unterstützung des Herrn J. Gadamer verdanke, geht hervor, daß in den analysierten Verbindungen die Doppelsalze einer sauerstofffreien Base der Formel $C_8H_{15}N$ vorlagen. Ueber die Konstitution dieser, mit dem Hydrotropidin anscheinend nicht identischen Verbindungen, kann ich vorläufig nähere Angaben nicht machen.

In den Mutterlaugen obiger Platin- und Golddoppelsalze fanden sich nicht unbeträchtliche Mengen der entsprechenden Doppelsalze des Methylamins. Ein Teil des Scopolins muß somit unter dem Einfluß der Jodwasserstoffsäure einen vollständigen Zerfall in Methylamin und in einen stickstoff- und vermutlich auch sauerstofffreien Körper anheim gefallen sein. Aus letzterem dürfte die leicht bewegliche, petroleumartig riechende Flüssigkeit bestanden haben, welche auf der Oberfläche des Einwirkungsproduktes der Jodwasserstoffsäure auf Scopolin schwamm.

Verhalten des Scopolins gegen Bromwasserstoffsäure.

Bei der Schwierigkeit, das Hydrojodid des Hydrojodscopolins in größerer Menge zu erhalten, habe ich versucht, die entsprechende Bromverbindung darzustellen. Letzteres ist nach einigen Vorversuchen auch in befriedigender Weise gelungen.

Wird Scopolin mit der vierfachen Menge Bromwasserstoffsäure, die bei 0° gesättigt ist, im Petroleumofen 6 Stunden lang auf 130°

erhitzt, so resultiert eine bräunliche Flüssigkeit, die nach dem Verdampfen und wiederholten Umkrystallisieren des Rückstandes aus Wasser oder aus verdünntem Alkohol farblose, säulen- oder tafelförmige Krystalle lieferte. Letztere waren in Wasser und noch mehr in Alkohol ziemlich schwer löslich. Der Schmelz- bezw. Zersetzungspunkt wurde bei raschem Erhitzen bei 202° gefunden.

Die Analyse ergab:

Br 50,6 50,59 50,65%,

von dem durch Silbernitrat bei gewöhnlicher Temperatur etwas mehr als die Hälfte ausgeschieden wurde.

Ein bromwasserstoffsaures Hydroscopolinbromid $C_8H_{13}NO_2$, 2 HBr bezw. $C_8H_{14}BrNO_2$, HBr verlangt 50,47% Br.

Acetylderivat. Zur Ermittelung der Zahl der vorhandenen Hydroxylgruppen, erhitzte ich das fragliche Hydrobromid mit Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang bis zum schwachen Sieden, verjagte dann das überschüssige Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, nahm den Rückstand mit verdünntem Alkohol auf und führte das Gelöste mit Chlorsilber in das entsprechende Chlorid über. Die auf diese Weise erzielte blaßgelbe Lösung wurde alsdann, zur Abscheidung färbender Bestandteile, mit wenig Goldchloridlösung versetzt und das Filtrat von diesen Ausscheidungen dann mit Goldchlorid ausgefällt. Es resultierte hierbei ein harzartiger, beim Stehen allmählich erhärtender Niederschlag. Letzterer wurde in Alkohol gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Auf diese Weise gelang es, prächtige, tafelförmige, durchsichtige Krystalle von goldgelber Farbe zu gewinnen, die bei 187° schmolzen. Die Analyse dieser bromhaltigen Verbindung ergab:

	Gefunden:		Berechnet für $C_8H_{12}BrN(O \cdot C_2H_3O)_2$, $HCl + AuCl_3$:
Au	30,02	29,85	29,92
C	22,01	—	21,86
H	2,82	—	2,88.

Diese Daten weisen darauf hin, daß durch die Einwirkung des Bromwasserstoffs in dem Molekül des Scopolins eine zweite Hydroxylgruppe gebildet ist. Zur weiteren Prüfung dieser bemerkenswerten Beobachtung habe ich das Hydroscopolinbromid durch Reduktion mit Zink und verdünnter Schwefelsäure von Brom befreit und das hierbei erhaltene Produkt von neuem mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Das Golddoppelsalz dieses Acetylderivates krystallisierte aus mäßig verdünntem Alkohol in gelben, durchscheinenden Warzen oder Blättchen die bei 184—185° schmolzen. Die Analyse ergab folgende Daten:

	Gefunden:			Berechnet für $C_8H_{13}N(O \cdot C_2H_3O)_2$, HCl + $AuCl_3$:
Au	33,81	33,82	33,79	33,94
C	24,74	—	—	24,78
H	3,52	—	—	3,44.

Benzoylderivat. Ein anderer Teil der durch Reduktion des Hydroscopolinbromids erhaltenen Verbindung wurde nach dem Verfahren von Schotten und Baumann benzoyliert und alsdann in ein Goldsalz verwandelt. Letzteres krystallisierte aus Alkohol in durchsichtigen, warzenförmigen Gebilden, die bei 200—201° schmolzen.

Die Analyse ergab:

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{13}N(O \cdot C_7H_5O)_2$, HCl + $AuCl_3$:
Au 27,49	27,89.

Hydroscopolin. Ein weiterer Teil des durch Reduktion mit Zink und verdünnter Schwefelsäure aus dem bromwasserstoffsauren Hydroscopolinbromid erhaltenen Produktes, wurde ebenso, wie es zur Darstellung des obigen Acetyl- und Benzoylderivates geschah, zunächst durch Eindampfen und wiederholtes Extrahieren mit starkem Alkohol von Zinksulfat befreit und hierauf durch Digestion mit Chlorsilber in das Chlorid übergeführt. Letzteres lieferte ein in Wasser sehr leicht lösliches Golddoppelsalz, welches durch wiederholtes Umkrystallisieren von dem schwerer löslichen Aurichlorid das bei jenem Reduktionsprozesse durch Bromwasserstoffabspaltung regenerierten Scopolins getrennt werden konnte. Bei langsamer Verdunstung resultierte das Golddoppelsalz des Hydroscopolins schließlich in langen, glänzenden, häufig zu großen Büscheln gruppierten Nadeln, welche bei 200—201° schmolzen.

1. 0,2114 g enthielten 0,084 g Au.
2. 0,2722 „ „ 0,1077 „ „
3. 0,2074 „ „ 0,0822 „ „
4. 0,2552 g lieferten 0,1833 g CO_2 uud 0,0714 g H_2O.
5. 0,3209 „ „ 0,2290 „ „ „ 0,0877 „ „

	Gefunden:					Berechnet für
	1.	2.	3.	4.	5.	$C_8H_{15}NO_2$, HCl + $AuCl_3$:
Au	39,73	39,56	39,63	—	—	39,58
C	—	—	—	19,59	19,46	19,34
H	—	—	—	3,13	3,06	3,22.

Aus den vorstehenden analytischen Daten, die ich zum Teil der freundlichen Unterstützung des Herrn Dr. F. M. Litterscheid verdanke, geht hervor, daß das Scopolin, welches a priori nur eine Hydroxylgruppe enthält, durch Bromwasserstoff in eine Base verwandelt wird, die als ein Dihydroxylderivat anzusprechen ist. Es ist diese Umlagerung ohne weiteres nur verständlich, wenn man annimmt,

daß das zweite Sauerstoffatom im Scopolin sich in ätherartiger, bezw. morpholinähnlicher Bindung $O\left\langle\begin{matrix}C=\\|\\C=\end{matrix}\right.$ befindet, die unter obigen Bedingungen in eine Hydroxyl-Bindung $\begin{matrix}HO\cdot C=\\|\\BrC=\end{matrix}$, bezw. $\begin{matrix}HO\cdot C=\\|\\HC=\end{matrix}$ übergeht.

Hydroscopolidin.

Mit dem Namen „Hydroscopolidin" habe ich eine sauerstofffreie Base bezeichnet, welche in kleiner Menge bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Scopolin (s. S. 571) gebildet wird. Geleitet von dem Wunsche, diese Base etwas eingehender zu untersuchen, als es bisher in Rücksicht auf die schwierige Darstellung derselben möglich war, habe ich versucht, diese oder eine derselben nahestehende sauerstofffreie Verbindung auf andere Weise zu gewinnen. Als ein geeignetes Ausgangsmaterial erschien hierfür das im vorstehenden beschriebene Hydrobromid des Hydroscopolinbromids: $C_8H_{14}BrNO_2$, HBr.

Zunächst habe ich mich bemüht, aus dem Hydroscopolinbromid die beiden, in dem Molekül desselben enthaltenen Hydroxylgruppen in Gestalt von Wasser abzuspalten, ein Versuch, welcher bereits von W. Luboldt[1]) bei dem Scopolin selbst, unter Anwendung von Eisessig und Schwefelsäure, allerdings mit negativem Erfolge, ausgeführt worden war. Zu diesem Zwecke habe ich das Hydrobromid des Hydroscopolinbromids 5 Stunden lang mit der 10fachen Menge Salzsäure von 5% auf 190° erhitzt, ohne jedoch hierdurch zu dem gewünschten Resultate zu gelangen. Aus dem Reaktionsprodukte konnte nur Scopolin, und zwar durch Ueberführung in das charakteristische Golddoppelsalz, isoliert werden. Es war somit unter diesen Bedingungen nur eine Abspaltung von Bromwasserstoff, unter Rückbildung von Scopolin, eingetreten.

Als ein weiterer Weg, welcher die Möglichkeit bot, von dem Scopolin zu einer sauerstofffreien Base zu gelangen, erschien der Ersatz der beiden Hydroxylgruppen des Hydrobromscopolins durch Brom und die darauffolgende Reduktion des hierdurch erzeugten Tribromids mit Wasserstoff im statu nascendi. Zu diesem Behuf habe ich zunächst das fein gepulverte Hydrobromid des Hydrobromscopolins mit Phosphortribromid am Rückflußkühler bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwickelung gekocht, das erzielte Reaktionsprodukt alsdann durch Eindampfen auf dem Wasserbade vom Bromphosphor befreit und schließlich den Rückstand mit Zink und verdünnter Schwefelsäure reduziert. Die eingedampfte Masse wurde hierauf

[1]) Dieses Archiv 1898.

wiederholt mit Alkohol extrahiert, der Alkohol aus den Auszügen verjagt und der sirupartige Rückstand (R), nach dem Uebersättigen mit Natronlauge, der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Es resultierte hierbei ein stark alkalisch reagierendes, schwach narkotisch riechendes Destillat, welches zur Darstellung eines Golddoppelsalzes diente. Letzteres resultierte in kleinen, sternförmig gruppierten, durchscheinenden, gelben Nadeln, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich waren. Schmp. 204—206°.

0,1572 g enthielten 0,0664 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{15}N, HCl + AuCl_3$:
Au 42,23	42,30.

Das gleiche Golddoppelsalz konnte auch direkt aus obigem sirupartigen Rückstande (R), nach Entfernung des Bromwasserstoffs durch frisch gefälltes Chlorsilber, erhalten werden.

0,218 g enthielten 0,092 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{15}N, HCl + AuCl_3$:
Au 42,22	42,30.

Diese Golddoppelsalze zeigen in dem Aeußeren und in der Art der Abscheidung Aehnlichkeit mit dem Hydrotropidingoldchlorid: $C_8H_{15}N, HCl + AuCl_3$, jedoch ist eine Identität beider Verbindungen ausgeschlossen, da das Hydrotropidingoldchlorid, welches ich zum Vergleich darstellte, bei 242—244° schmilzt. Dagegen scheint obige Verbindung identisch zu sein mit dem Golddoppelsalze des Hydroscopolidins, welches ich aus dem Reaktionsprodukte des Jodwasserstoffes auf Scopolin (s. S. 571) isolierte. Die geringe Ausbeute, in welcher die fragliche Base auf dem einen oder dem anderen Wege resultierte, hat bei der Kostbarkeit des Ausgangsmaterials leider bisher ein weiteres, eingehenderes Studium unmöglich gemacht.

Verhalten des Scopolins gegen Wasserstoffsuperoxyd.

Das Verhalten des Scopolins gegen Wasserstoffsuperoxyd ist bereits vor längerer Zeit von Herrn Francke in dem Laboratorium der Firma Gehe & Comp. in Dresden studiert worden, jedoch liegen mir über die Resultate dieser Untersuchungen keinerlei Angaben vor. Ich habe daher, um das Verhalten des Scopolins, im Vergleich zu dem des Tropins, auch nach dieser Richtung hin aus eigener Anschauung kennen zu lernen, die folgenden Versuche ausgeführt.

2 g Scopolin wurden in wenig Wasser gelöst, diese Lösung mit 20 g Wasserstoffsuperoxyd in 30%iger Lösung versetzt und das Gemisch mehrere Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Als die Sauerstoffentwickelung, welche alsbald auftrat, nachgelassen hatte, verdunstete ich die Mischung bei mäßiger Wärme bis auf ein

kleines Volum und stellte das Reaktionsprodukt dann zur Krystallisation beiseite. Hierbei resultierten allmählich kompakte, farblose, zum Teil tafelförmig ausgebildete Krystalle, welche bei 122° unter starker Gasentwickelung schmolzen. In Wasser löste sich das Reaktionsprodukt leicht, und zwar mit neutraler Reaktion auf. In Aether war dasselbe schwieriger löslich. Aus Jodkaliumlösung schied die vorliegende Verbindung direkt Jod aus. Letzteres geschah in noch größerem Umfange in salzsaurer Lösung. Schweflige Säure wurde durch dieselbe, unter Rückbildung von Scopolin, momentan zu Schwefelsäure oxydiert.

Wurde die Lösung dieses Oxydationsproduktes in verdünnter Salzsäure mit Goldchlorid versetzt, so schied sich ein voluminöser, eigelber Niederschlag aus, welcher sich jedoch schon nach kurzer Zeit, unter Sauerstoffabgabe, in krystallinisches Scopolingoldchlorid verwandelte. Als dieser voluminöse Niederschlag mit der Mutterlauge erwärmt wurde, löste er sich unter lebhafter Sauerstoffentwickelung und Ausscheidung geringer Mengen von metallischem Gold leicht auf. Beim Erkalten lieferte diese Lösung dann Scopolingoldchlorid in den charakteristischen Krystallen.

Hydrochlorid. Das Hydrochlorid dieses Scopolinoxydationsproduktes resultierte bei der freiwilligen Verdunstung der wässerigen Lösung in langen, nadelförmigen Einzelkrystallen oder in kleinen federbartartig gruppierten Nadeln. Diese Krystalle färbten sich bei 120° rot; bei 132—135° trat Schmelzen unter starkem Aufschäumen ein. Bei 100° erlitten dieselben keinen Gewichtsverlust.

0,1542 g lieferten 0,1044 g AgCl.

	Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{13}NO_3$, HCl:
HCl	17,22	17,59.

Aus den vorstehenden Daten geht hervor, daß das Scopolin durch die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in ein wenig beständiges Oxyd übergeführt wird, ähnlich wie dies bei dem Tropin und bei anderen aus Stickstoff alkylierten Basen der Fall ist. Bei dem Uebergange des Scopolins in dieses Oxyscopolin dürfte es sich, entsprechend den Untersuchungen von Wernick und Wolffenstein[1]) über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf N-alkylierte Piperidinbasen, nur um eine Umwandlung der Gruppe

$$>N\cdot CH_3 \text{ in } >N<^{O}_{CH_3}$$

handeln.

Verhalten des Scopolins gegen Chromsäure.

Bei der Oxydation des Tropins mit Chromsäure erhielt G. Merling[2]) glatt die zweibasische Tropinsäure. Bei den nahen

[1]) Ber. d. chem. Ges. 31, 1553.
[2]) Annal. d. Chem. 216, 348.

Beziehungen, welche allem Anschein nach zwischen Tropin und Scopolin obwalten, mußte es von Interesse sein, die gleiche Reaktion auch bei dem Scopolin zu studieren. Zur Orientierung über den Reaktionsverlauf wurden zunächst 5 g Scopolin in 20 g Wasser gelöst, diese Lösung mit einem Gemisch aus 12 g Chromsäure, 200 g Wasser und 20 g Schwefelsäure versetzt und diese Flüssigkeit hierauf nach Angabe von Merling 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Der Umschwung der Färbung des Oxydationsgemisches trat hierbei ungleich langsamer auf, als es unter den nämlichen Bedingungen bei dem Tropin, welches zum Vergleich ebenfalls der Oxydation unterworfen wurde, der Fall war. Nach Verlauf von 2 Stunden war noch eine beträchtliche Menge von Chromsäure unverändert geblieben, obschon während dieser Zeit bereits eine Entwickelung von CO_2 zu konstatieren war. Bei einer Prüfung eines kleinen Teiles des Oxydationsproduktes ergab sich weiter, daß dasselbe noch unverändertes Scopolin enthielt. Ein daraus dargestelltes Golddoppelsalz zeigte alle Eigenschaften des Scopolingoldchlorids.

Der Rest des Oxydationsproduktes wurde daher noch 1 Stunde lang im Sieden erhalten und die noch unverändert gebliebene Chromsäure schließlich durch schweflige Säure reduziert. Während die weitere Verarbeitung des Tropinoxydationsproduktes auf Tropinsäure ohne Schwierigkeit nach den Angaben von Merling realisiert werden konnte, wollte es bei dem Oxydationsprodukt des Scopolins, unter Anwendung des gleichen Verfahrens nicht gelingen, Tropinsäure oder eine der Tropinsäure nahestehende Verbindung zu isolieren. Ich führte daher das von Chromoxyd und Schwefelsäure — durch Ausfällung mit Barytwasser — befreite Oxydationsprodukt in ein Golddoppelsalz über. Durch langsames Verdunstenlassen der betreffenden Lösung und wiederholtes Umkrystallisieren der ausgeschiedenen Doppelsalze gelang es schließlich zwei einheitliche Verbindungen in etwas größerer Menge zu isolieren, von denen die eine (I) in den Eigenschaften und in der Zusammensetzung dem Goldsalz des unveränderten Scopolins, die andere (II) dem Goldsalz des Scopoligenins (Norscopolins) entsprach.

Golddoppelsalz I bildete federbartartig gruppierte Kryställchen, die beim Verweilen in der Mutterlauge in charakteristischer Weise allmählich in kompakte, durchsichtige, gelbrote Krystalle übergingen. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag bei 220—223°.

Die Analyse derselben ergab folgende Daten:

0,240 g des getrockneten Salzes enthielten 0,095 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_8H_{13}NO_2$, HCl + $AuCl_3$:
Au 39,59	39,75.

Golddoppelsalz II resultierte in wasserfreien, büschelförmig gruppierten Nadeln, die bei 235—236° schmolzen. W. Luboldt fand für Scopoligeningoldchlorid den gleichen Schmelzpunkt.

Die Analyse dieses Doppelsalzes ergab:

0,3209 g	enthielten	0,1320 g	Au.	
0,2206 „	„	0,0903 „	„	
0,2368 „	„	0,0970 „	„	
0,2094 „	„	0,0860 „	„	
	Gefunden:			Berechnet für $C_7H_{11}NO_2, HCl + AuCl_3$:
Au	41,13	40,93	41,00	41,07	40,90.

Nach diesen Beobachtungen war die Oxydation des Scopolins unter obigen Bedingungen nicht in dem erwarteten Sinne verlauten, indem sich ein Teil desselben überhaupt der Oxydation entzogen hatte, bei einem anderen Teile nur die Gruppe $N \cdot CH_3$ in NH übergegangen war. Ein weiterer Teil des Scopolins mußte jedoch trotzdem einer tiefer greifenden Zersetzung anheimgefallen sein, wenigstens wies hierauf die reichliche Entwickelung von Kohlensäureanhydrid hin, die während des ganzen Oxydationsprozesses zu beobachten war, sowie ferner auch das Auftreten von Methylamin in sehr beträchtlicher Menge in der Mutterlauge obiger Golddoppelsalze.

Das Methylamin wurde sowohl in Gestalt seines charakteristischen Platindoppelsalzes: $(NH_2CH_3, HCl)_2 + PtCl_4$, als auch in Form seines Golddoppelsalzes: $NH_2CH_3, HCl + AuCl_3 + H_2O$, isoliert und analysiert.

Bei der Umkrystallisation der ersten Anteile der aus obigem Oxydationsprodukte durch fraktionierte Fällung mit Goldchlorid erhaltenen Doppelsalze resultierte noch eine geringe Menge eines Goldsalzes, welches sich durch das Aeußere und die geringere Löslichkeit in Wasser von dem Scopolingoldchlorid und von dem Scopoligeningoldchlorid wesentlich unterschied.

Um letztere Verbindung in etwas größerer Menge zu erhalten, habe ich die Oxydation des Scopolins, zunächst unter Anwendung von zweimal 5 g dieser Base, wiederholt. Das Erhitzen des Oxydationsgemisches erfolgte hierbei jedoch auf dem Wasserbade, und zwar wurde dasselbe so lange fortgesetzt, bis die Mischung eine rein grüne Färbung angenommen hatte (etwa 15 Stunden). Auch unter diesen Versuchsbedingungen war eine beträchtliche Entwickelung von Kohlensäureanhydrid zu konstatieren. Nach Entfernung des Chroms durch Barytwasser, gelang es aus den ersten Anteilen der durch Goldchlorid in der genügend konzentrierten Flüssigkeit hervorgerufenen Fällung durch wiederholte Umkrystallisation ein Golddoppelsalz zu isolieren, welches feine, undurchsichtige, mattgelbe, bisweilen eigentümlich gewundene Nadeln bildete. Dieselben waren in kaltem Wasser sehr wenig löslich, sie schmolzen bei 220—222°.

1. 0,164 g enthielten 0,0736 g Au.
2. 0,195 „ „ 0,0879 „ „
3. 0,274 „ „ 0,1232 „ „

Gefunden:

	1.	2.	3.
Au	44,87	44,87	44,97.

Bei obigen Bestimmungen war das Gold aus der heißen wässerigen Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt worden. Als das Filtrat vom Schwefelgold, nach dem Eindampfen, von neuem mit Goldchloridlösung versetzt wurde, resultierte zwar ebenfalls ein in Wasser schwer lösliches Doppelsalz mit dem gleichen Goldgehalte, jedoch zeigte dasselbe ganz andere Eigenschaften als das obige. Dasselbe bildete kleine, durchscheinende, schwach glänzende Nadeln, welche sich in sternförmiger, häufig auch in federbartartiger Gruppierung ausschieden. Der Schmelzpunkt dieses Doppelsalzes lag bei 248—250°. Die Analyse desselben ergab folgende Daten:

1. 0,1434 g enthielten 0,0645 g Au und lieferten 0,190 g AgCl.
2. 0,2316 „ „ 0,1036 „ „
3. 0,230 „ „ 0,1034 „ „
4. 0,3074 „ „ 0,139 „ „
5. 0,1943 „ „ 0,0883 „ „
6. 0,1828 „ „ 0,083 „ „
7. 0,1644 g lieferten 0,0995 g CO_2 und 0,0296 g H_2O.
8. 0,1632 „ „ 0,0998 „ „ „ 0,0280 „ „

Gefunden:

Au	44,97	44,72	44,95	45,21	45,38	45,40
Cl	32,77	—				
C	16,51	16,68				
H	2,01	1,92.				

Auch hier wurde bei den Goldbestimmungen das Gold zunächst als Schwefelgold abgeschieden. Das von Schwefelwasserstoff befreite Filtrat lieferte alsdann wieder das nämliche Goldsalz.

Als die Oxydation des Scopolins mit viermal 5 g dieser Base auf dem Wasserbade wiederholt wurde und die erhaltenen Oxydationsprodukte hierauf vereint in obiger Weise zur Verarbeitung gelangten, resultierte direkt das vorstehend beschriebene, bei 248—250° schmelzende Golddoppelsalz. Das früher, bei den Arbeiten mit kleineren Scopolinmengen (5 g) zunächst beobachtete, bei 220—222° schmelzende Doppelsalz trat hierbei nicht auf.

Platindoppelsalz. Das dem Golddoppelsalze vom Schmelzpunkt 248—250° entsprechende Platindoppelsalz schied sich aus nicht zu verdünnten Lösungen direkt in dünnen, glänzenden, quadratischen Tafeln aus. Dasselbe schmolz bei 207—208°. Bei dem Umkrystallisieren ging dieses Doppelsalz in größere, häufig sechseckig ausgebildete, Tafeln vom Schmp. 209—211° über.

0,1453 g des bei 100° getrockneten Salzes enthielten 0,0473 g Pt = 32,49 %.
0,2572 g lieferten 0,2264 g CO_2 und 0,0652 g H_2O.

Gefunden:

Pt	32,49
C	24,01
H	2,84.

Aus obigen analytischen Daten ergibt sich das sehr bemerkenswerte Resultat, daß bei der Oxydation des Scopolins eine sauerstofffreie, und zwar sechs Atome Kohlenstoff enthaltende Base gebildet wird.

Wenn man nicht annehmen will, daß bei obiger, nur auf dem Wasserbade ausgeführter Oxydation, die im Molekül des Scopolins enthaltene Hydroxylgruppe in Gestalt von Wasser zur Abspaltung gelangt, so kann sich dieselbe, nach der Bildung jenes sauerstofffreien, sechs Atome Kohlenstoff enthaltenen Oxydationsproduktes, nicht, wie dies bei dem Tropin der Fall ist, im Pyridinkern befinden. Auch das zweite, äther- bezw. morpholinartig gebundene Sauerstoffatom dürfte kaum im Pyridinkern des Scopolins enthalten sein.

Da bei diesen Oxydationsversuchen ein Teil des angewendeten Scopolins intakt bleibt, ein anderer Teil in Scopoligenin verwandelt wird und ein weiterer Teil tiefer greifend, unter Methylaminbildung, zerfällt, so kann es nicht überraschen, daß die Ausbeuten an jener sauerstofffreien Base nur sehr geringe waren.

Aus dem bei diesen Oxydationsversuchen resultierenden Gemisch von Chromhydroxyd und Baryumsulfat konnte durch Extraktion mit Aether, bezw. Alkohol eine kleine Menge einer farblosen, krystallinischen Substanz isoliert werden. Dieselbe war in Wasser kaum löslich und zeigte keinen basischen Charakter. Welcher Natur dieses Oxydationsprodukt ist, habe ich bisher nicht entscheiden können.

Das nach vorstehenden Angaben als Oxydationsprodukt des Scopolins isolierte Golddoppelsalz zeigte sowohl in der Zusammensetzung, als auch in den Eigenschaften von allen zunächst in Frage kommenden Verbindungen bei weitem die größte Aehnlichkeit mit dem Aurichlorid des Pyridinmethylchlorids.

Berechnet für $C_5H_5N \cdot CH_3Cl + AuCl_3$:

Au	45,43
Cl	32,83
C	16,65
H	1,85.

Das Gleiche ist der Fall bei den betreffenden Platindoppelsalzen. Auch die für letztere Verbindung ermittelten Werte stimmen mit den für Pyridinmethylchlorid-Platinchlorid berechneten befriedigend überein:

Gefunden:	Berechnet für $(C_5H_5N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$:
Pt 32,49	32,56
C 24,01	24,10
H 2,84	2,68.

Zur Identifizierung jenes Scopolinoxydationsproduktes habe ich daher in erster Linie das Pyridinmethylchlorid dargestellt und dessen Verbindungen mit den im vorstehenden beschriebenen Doppelsalzen verglichen. Hierbei hat sich herausgestellt, daß es sich bei den fraglichen Doppelsalzen nur um die des Pyridinmethylchlorids handelt.

Pyridinmethylchlorid.

Das Pyridinmethylchlorid ist zuerst von E. Ostermeyer[1]) durch 10 stündiges Erhitzen einer mit Chlorwasserstoffgas gesättigten Lösung von Pyridin in Methylalkohol auf 180° dargestellt und durch Ueberführung in das Gold- und Platindoppelsalz als solches charakterisiert worden. In einfacherer Weise ist dann etwas später diese Verbindung von O. Lange[2]) durch Umsetzung des entsprechenden Jodids mit Chlorsilber erhalten. Letzteres resultierte nach den Angaben dieses Forschers bei der direkten Einwirkung von Jodmethyl auf Pyridin als eine harte, stark hygroskopische Masse von hellgelber Farbe. Das aus diesem Jodid durch Umsetzung mit Chlorsilber dargestellte, sehr hygroskopische Chlorid wurde von Lange durch Ueberführung in das schwer lösliche Platindoppelsalz identifiziert.

Ich habe zur Gewinnung des Pyridinmethylchlorids das von Lange angegebene Verfahren angewendet, jedoch mit der kleinen Abänderung, daß ich das Pyridin nicht direkt, sondern nach Verdünnung mit dem gleichen Volumen Aether mit Jodmethyl versetzte und die Mischung alsdann mehrere Tage lang in einem verschlossenen Gefäße sich selbst überließ. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol oder aus Aceton (mit Ueberschichtung mit Aether) resultierte das Pyridinmethyljodid in blaßgelb gefärbten Nadeln oder in kompakten, schwach bräunlich gefärbten Prismen. In beiden Formen, deren Schmelzpunkt übereinstimmend bei 118° gefunden wurde, erwies sich das Jodid als stark hygroskopisch. Nach Prescott[3]) schmilzt das Pyridinmethyljodid bei 117°. Die Analyse des im Exsikkator getrockneten Jodids lieferte folgende Werte:

0,4004 g lieferten 0,4227 g AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C_5H_5N \cdot CH_3J$:
J 57,47	57,66.

Das aus diesem Jodid durch Umsetzung mit Chlorsilber dargestellte Pyridinmethylchlorid erwies sich als so hygroskopisch, daß von seiner Isolierung Abstand genommen wurde.

[1]) Ber. d. chem. Ges. 18, 591.
[2]) Ibidem 18, 3438.
[3]) Beilstein's Handbuch.

Golddoppelsalz. Goldchlorid scheidet aus der wässerigen Lösung des Pyridinmethylchlorids einen gelben, krystallinischen, in kaltem Wasser kaum löslichen Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus viel heißem, Salzsäure enthaltendem Wasser konnte dieser Niederschlag leicht in nadelförmige, schwach glänzende Krystalle übergeführt werden, welche sich weder in den Löslichkeitsverhältnissen, noch in der Art der Abscheidung von dem Golddoppelsalze des fraglichen Scopolinoxydationsproduktes unterschieden. Den Schmelzpunkt des Pyridinmethylchlorid-Goldchlorids fand ich bei 250—251°. Nach Ostermeyer schmilzt dieses Doppelsalz bei 252—253°.

0,236 g enthielten 0,1074 g Au.

Gefunden:	Berechnet für $C_5H_5N \cdot CH_3Cl + AuCl_3$:
Au 45,50	45,43.

Platindoppelsalz. Das Platindoppelsalz des Pyridinmethylchlorids scheidet sich aus nicht zu verdünnter Lösung desselben direkt auf Zusatz von Platinchlorid in kleinen, glänzenden, quadratisch erscheinenden Täfelchen ab. Beim Umkrystallisieren aus heißem, Salzsäure enthaltenden Wasser resultiert es in größeren, zum Teil langgestreckten, tafelförmigen Krystallen. Den Schmelzpunkt dieses Doppelsalzes fand ich, in Uebereinstimmung mit den Angaben von R. Cohn[1]) bei 210 bis 212°. Cohn hatte dieses Doppelsalz sowohl aus Hundeharn (nach Pyridinfütterung), als auch aus synthetisch, nach Lange bereiteten Pyridinmethyljodid dargestellt. Lange gibt als Schmelzpunkt dieser Verbindung 202—203°, Ostermeyer 186—188° an.

0,2082 g enthielten 0,0678 g Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(C_5H_5N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$:
Pt 32,56	32,56.

Herr Privatdozent Dr. A. Schwantke hatte die Güte das Platindoppelsalz des synthetisch dargestellten Pyridinmethylchlorids mit dem des Scopolinoxydationsproduktes krystallographisch zu vergleichen und auch hierdurch die Identität beider Verbindungen zu bestätigen.

Hiernach kann es keinem Zweifel unterliegen, daß das Scopolin bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure Pyridinmethylsulfat als Oxydationsprodukt liefert.

Ueber das Verhalten des Scopolins gegen Kaliumpermanganat, gegen Chromsäure in essigsaurer Lösung, sowie gegen andere Agentien werde ich in einer weiteren Abhandlung berichten.

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 18, 117.

Mitteilungen aus der pharmazeutischen Abteilung des Eidgenössischen Polytechnikums.

Beitrag zur Kenntnis einiger technisch und pharmazeutisch verwendeter Gallen.

Von C. Hartwich.

Ich habe in dieser Zeitschrift im Jahre 1883 (Band 21, Heft 11, S. 820, Heft 12, S. 881) eine „Uebersicht der technisch und pharmazeutisch verwendeten Gallen" gegeben und außerdem in kleineren Artikeln einige Beobachtungen über die chinesischen und japanischen, von Rhus semialata abstammenden Gallen mitgeteilt (1879, Band 14, S. 524, Birngallen. 1881, Band 19, S. 31. 1884, Band 22, S. 904, Ueber die japanischen Gallen.).

In den Berichten der deutsch. bot. Ges. 1885, Band 3, S. 146 habe ich „über Gerbstoffkugeln und Ligninkörper in der Nahrungsschicht der Infektoriagallen" berichtet.

In demselben Jahr, wie meine genannte „Uebersicht", erschien eine ähnliche Schrift von Beauvisage: Les Galles utiles, Paris 1883.

Ich habe seit dieser Zeit die Gallen nicht aus dem Auge verloren und mancherlei darüber selbst untersucht und aus der Literatur gesammelt. Ich hatte dann längere Zeit die Absicht, die „Uebersicht" vervollständigt neu zu bringen, habe aber schließlich davon Abstand genommen, weil ich zu vieles aus der alten Arbeit zu wiederholen gehabt hätte, und weil die Gallen seit dieser Zeit in demselben Sinne, wie ich es tat, behandelt sind. Ich verweise auf Wiesner's ausführliche Darstellung in der 2. Auflage seiner „Rohstoffe des Pflanzenreiches", ich selber habe sie seitdem in der von Geißler und Moeller herausgegebenen älteren Auflage der Real-Enzyklopädie der ges. Pharmazie und in der neuen von Moeller und Thoms herausgegebenen Auflage desselben Werkes behandelt. So interessant es also gewesen wäre, das ganze Gebiet unter Berücksichtigung der Ergebnisse neuerer cecidologischer und botanischer Forschung (ich nenne nur Küster's pathologische Pflanzenanatomie) noch einmal darzustellen, so will ich mich im folgenden doch darauf beschränken, einige Gallen, von denen bekannt war, daß man sie verwendet, die aber nicht genauer untersucht sind, zu beschreiben, eine Anzahl anderer, die in meiner Uebersicht fehlen, aus der Literatur zu nennen und für einige andere, von mir und anderen schon beschriebene, Ergänzungen zu geben.

Juniperus.

Juniperus communis L. Durch *Cecidomyia juniperi* erzeugte Gallen dienen in Norwegen als Mittel gegen Keuchhusten (Schübeler, Pflanzenwelt Norwegens, S. 140 ff.). Ueber das Aussehen der Galle wird nichts mitgeteilt. Vermutlich handelt es sich aber um die von *C. juniperina L.* erzeugten spindelförmigen Gallen an den Zweigspitzen.

Juniperus virginiana L. liefert „Gallae Juniperi virginianae, Fungus columbinae, Cedernäpfel". Sie werden als schwammige Auswüchse bezeichnet, sind von bitterem und adstringierendem Geschmack und werden in Nordamerika als Bandwurmmittel benutzt. (Martiny, Enzyklopädie der med.-pharm. Naturalien- und Rohwarenkunde 1854, Band I, S. 15. — Nees von Esenbeck und Dierbach, Pharmazeutische Botanik 1839, Band I, S. 274.) Sie sind aus diesen Quellen auch in die neuere Literatur übergegangen, z. B. Luerssen, med.-pharm. Botanik Band II, S. 96. Dragendorff, Heilpflanzen S. 71.

Quercus.

A.

Als Sorten der von Cynips tinctoria Hart. auf Quercus infectoria Oliv. erzeugten kleinasiatischen offizinellen Gallen werden genannt: 1. Die aleppischen, 2. die Smyrnaer, 3. die mossulischen Gallen. — Den zwei ersten Sorten begegnet man häufig im Handel, die Literatur charakterisiert sie meist so, daß die aleppischen aus verhältnismäßig dunkel gefärbten, vom Insekt noch nicht verlassenen Gallen bestehen, die Smyrnaer aus helleren, vom ausgeschlüpften Insekt durchbohrt. Sonst ist wohl kein Zweifel, daß sie bezüglich der tierischen und pflanzlichen Herkunft identisch sind. Bemerken will ich aber, daß der Handel jetzt anscheinend den Unterschied zwischen diesen beiden Sorten nicht mehr scharf aufrecht erhält, mir sind als Smyrnaer Gallen wiederholt undurchbohrte und dunkel gefärbte in die Hände gekommen. — Wenig bekannt sind die mossulischen Gallen. Ich finde sie zuerst erwähnt bei Martiny (l. c. Band II, S. 9), und setze seine Ausführungen hierher: „Mit diesem Namen bezeichnet man Galläpfel aus Mesopotamien, besonders aus den Umgegenden von Mossul, Diarbekir, dem Zagosgebirge und aus dem angrenzenden Persien. Die Einsammlung dieser Gallen wird von den Kurden mit vieler Sorgfalt betrieben. Sie werden gewöhnlich im Juli gesammelt, zu einer Zeit, wo dieselben groß und schwer sind. Die Mossul-Galläpfel zeichnen sich durch ihre Größe und Schwere, wie auch durch ihre Güte meist vor allen anderen Sorten aus. Nur die guten aleppischen Sorten sind ihnen gleichzuschätzen. Sie erreichen

oft nahe an einen Zoll Durchmesser. Es gibt grünlich grauweiße, gelblichgrüne, graugrüne und blauschwarze. Alle sind bläulich beduftet; Ausgangsöffnungen finden sich nur wenig, höckerige Erhabenheiten ebenfalls weniger als bei den aleppischen. Die Verpackung geschieht wie bei diesen (nämlich in Haarballen und Fässern von 280—300 Pfund, aber auch von 400—500 Pfund)." Leider gibt Martiny seine Quelle für diese Angaben nicht an. Neuere Mitteilungen sind mir garnicht bekannt geworden; wo die mossulischen Gallen genannt werden, gibt man die Martiny'schen Angaben mehr oder weniger gekürzt wieder. Ihr Verbreitungsgebiet fällt mit dem der offizinellen Infektoriagallen zusammen. Ob sie von diesen wirklich spezifisch verschieden oder nur als eine Sorte derselben anzusehen sind, die man vielleicht hat fallen lassen, läßt sich aus den Angaben nicht entnehmen. Als einziges charakteristisches Merkmal kann man gelten lassen, daß sie „alle bläulich beduftet" sind.

Vor kurzem gelangte ich nun durch Vermittelung einer Wiener Naturalienhandlung in den Besitz eines Musters „mossulischer Gallen", die im folgenden zu beschreiben sind. Ich will gleich voranschicken, daß sie sicher von den Infektoriagallen spezifisch verschieden und mit den von Martiny beschriebenen wahrscheinlich nicht identisch sind.

Wir haben also hier eine zweite, als mossulische bezeichnete Galle, die aber viel eher Selbständigkeit beanspruchen kann, als anscheinend die Martiny'sche.

Die Gallen sind kugelig, am Grunde ganz schwach zugespitzt, sie messen 1,5—1,7 cm im Durchmesser, sind von dunkel rotbrauner Farbe, in der oberen Hälfte höckerig *(Taf. I, Fig. 1b)*. Sie lassen schon mit bloßem Auge, deutlicher mit der Lupe, kleine helle Flecken erkennen, die meist ziemlich deutlich quer gestreckt sind. Ich weiß nicht, ob diese Flecken das sind, was Martiny als „bläulich beduftet" bezeichnet. Sehr wahrscheinlich ist es mir nicht. Ich habe mir darunter immer einen zarten, gleichmäßigen Ueberzug, etwa von Wachs, vorgestellt, wie er ja nicht selten ist. Dieselben Flecken, wie auf meinen mossulischen Gallen, habe ich noch beobachtet bei den kleinen ungarischen Gallen von Cynips lignicola, und auf den Moreagallen (vergl. Uebersicht S. 827)[1]). Auf den letzteren Gallen waren

[1]) Ich möchte bezüglich dieser kleinen zierlichen Galle noch eine Bemerkung machen. Ich habe mich in meiner Uebersicht dahin ausgesprochen, daß ich sie nicht für identisch mit kleinen aleppischen Gallen halte, von denen sie sich ja in der Tat auch sehr deutlich unterscheidet (auch durch das engere Flugloch). Sie scheint sehr ähnlich zu sein der Galle von Cynips tozae Bosc.; nach Darboud und Houard (Catalogue systématique des Zoocécidies de l'Europe et du bassin méditerranéen. Paris 1901, S. 310,

diese Flecken am deutlichsten und zahlreichsten zu sehen, man erkennt dann bei schwacher Vergrößerung unter dem Mikroskop, daß es sich um Flöckchen oder Schüppchen von weißlicher Farbe handelt, die der Galle nicht sehr fest anhaften. In Wasser sind sie unlöslich, in Alkohol bis auf geringe Reste löslich. Ich halte sie danach für einen ursprünglich wahrscheinlich kleberigen, oder harzigen Ueberzug, der später eingetrocknet ist, wie ihn auch andere Gallen (z. B. ausgezeichnet die Galle von Cynips Mayri Kieff auf Qu. pedunculata, sessiliflora und pubescens) zeigen. Ueber die Entstehung dieses Auszuges, speziell ob er identisch mit dem von mir (vergl. Uebersicht S. 830) bei den Bassorah-Gallen beschriebenen ist, darüber hoffe ich in Kürze etwas mitteilen zu können.

Die meisten Gallen sind vom Insekt verlassen, die Weite des Flugloches beträgt 2,0 mm (bei den Aleppogallen 2,5—3,0 mm, bei den Kollarigallen 1,3—2,0). Im Durchschnitt *(Taf. I, Fig. Ia)* sind sie gelblich-rotbraun, die Außengalle deutlich strahlig, das Gewebe ziemlich weich, sodaß es sich mit dem Finger eindrücken läßt. Gegen die sklerotische Innenzelle wird das Gewebe etwas lückig; die Innenzelle ist gelblich oder orangefarben, rund oder gerundet eiförmig, meist 6:8 mm groß. Reste der Nährschicht sind nur in Spuren vorhanden. Da das Gewebe gegen die Innengalle lückig ist, so gelingt es zuweilen, dieselbe ganz herauszulösen. Wir haben hier den Anfang einer für einige Gallen so sehr charakteristischen, merkwürdigen Erscheinung vor uns, daß nämlich die Außengalle sich von der sklerotischen Innengalle ablöst. Das kommt zu stande dadurch, daß die Außengalle energisch weiter wächst in einem Stadium, wo die Innengalle ihr Wachstum schon eingestellt hat. Die erstere trennt sich dann von der letzteren. Am auffallendsten ist diese Erscheinung bei der „Knopper" von Cynips calicis Burgsdorff (vergl. Uebersicht S. 838), bei der die Außengalle eine weite Höhlung umschließt, in welcher die Innengalle lose liegt. Bei der schönen Galle von Cynips argentea entsteht gewöhnlich durch horizontales Aufreißen eine flach linsenförmige Höhlung, welche die Innenzelle einschließt. Bei der großen Galle von Cynips hungarica löst sich die Außengalle ab, aber die Innengalle bleibt mit ihr gewöhnlich an einer stielartig schmalen Stelle verbunden (vergl. Uebersicht S. 834).

Offenbar ist das eine Einrichtung, welche bestimmt ist, das in

Fig. 502) unterscheidet sie sich aber von ihr durch das Fehlen der zentralen Spitze, die bei der Galle von Cynips tozae sehr deutlich ist. Daß sie auch der von Cynips tinctoria nahesteht, ist wohl sicher. Herr Prof. Mayr in Wien teilte mir nach Erscheinen meiner Uebersicht mit, daß er den Erzeuger nicht von dem der aleppischen Galle habe unterscheiden können.

der Innengalle befindliche Tier vor Feinden zu schützen. Man kann z. B. häufig sehen, daß die im Herbst abgefallenen großen Gallen der Eichenblätter, die von Dryophanta folii erzeugt werden, von Vögeln angepickt sind, welche das Tier aus dem Innern herausgeholt haben. Eine Trennung der das Tier umschließenden Innengalle von der Außengalle muß natürlich ein wirksamer Schutz sein.

Die anatomische Untersuchung der mossulischen Gallen ergibt folgendes: Der Bau unterscheidet sich kaum von dem anderer verwandter Cynipidengallen, z. B. der Aleppo-Galle. Die Außengalle aus dünnwandigem Parenchym, dessen Zellen mit Gerbstoff erfüllt sind und die sklerotische Innengalle sind deutlich getrennt. Die letztere läßt zwei Schichten erkennen: 1. eine äußere aus radial gestreckten Zellen, deren Lumen sich nach unten sackartig erweitert (vgl. Uebersicht S. 828, Fig. 10), 2. eine innere aus isodiametrischen Zellen, deren Lumen nach oben nur wenig verengert ist. Zuweilen finden sich in den Zellen schlecht ausgebildete Einzelkrystalle von Calciumoxalat. Die Nährschicht innerhalb der sklerotischen Innengalle ist nur in einigen Stücken noch in Resten zu erkennen. Da die meisten Gallen von den Tieren verlassen sind, ist das wohl erklärlich. Das ursprünglich vorhandene Stärkemehl ist nirgends mehr nachzuweisen. Dagegen lassen sich die interessanten Gerbstoffkugeln und Ligninkörper (Vgl. meine oben zitierte Arbeit) leicht auffinden. Die ersten fallen durch ihre oft unregelmäßige Gestalt auf, sie sind eiförmig, nierenförmig, gelappt usw. *(Taf. II, Fig. 5.)* Die letzteren zeigen nicht den traubigen Bau, den sie z. B bei den aleppischen Gallen haben, sondern erinnern in der Form an große, zusammengesetzte Stärkekörner. Zuweilen sehen sie aus wie Steinzellen, deren Wand bis auf ein kleines Lumen verdickt ist. *(Taf. II, Fig. 6, 7.)* Wie ich das l. c. schon von den aleppischen beschrieben habe, findet man auch hier zuweilen der Innenwand der Galle angeklebt, Kotballen, die die unverdauten Gerbstoffkugeln und Ligninkörper erkennen lassen.

In einer nicht durchbohrten Galle fand sich keine Spur der Nährschicht, dagegen war die Höhlung zum größten Teile erfüllt neben Resten des Tieres mit isolierten Steinzellen. Offenbar hatte dem Tier die Kraft gefehlt, sich aus der Galle herauszufressen und nach Aufzehrung der Nährschicht hatte es sich an die Steinzellen der Innengalle gemacht, wo es denn aber, da diese unverdaulich sind, verhungerte. Ich will daran erinnern, daß man unter den aleppischen Gallen oft Stücke findet, deren Tier auch nicht die Kraft gehabt hat, sich ganz herauszufressen, man findet dasselbe dann, völlig ausgebildet, in dem halbfertigen Gang stecken, oder der letztere ist sogar vollendet und das Tier ist bis an den Ausgang gelangt.

Es ist endlich noch auf ein interessantes Verhalten der Galle gegenüber Gerbstoffreagentien aufmerksam zu machen. Mit Eisenchlorid färbt sich die ganze Außengalle, der Inhalt der Steinzellen der Innengalle und die Gerbstoffkugeln der Nährschicht schwarz. Mit Vanillin und Salzsäure färbt sich nur die äußere Partie der Außengalle, der Inhalt der Steinzellen und die Gerbstoffkugeln rot. Während also alle mit Eisenchlorid sich schwärzenden Teile Tannoid enthalten, enthalten offenbar nur die mit Vanillin sich rötenden Teile ein Phloroglukotannoid.

Der Gesamtgehalt an Gerbstoff betrug 36,3%[1]), ist also so niedrig, daß die Gallen nicht als wertvoll bezeichnet werden können. Das steht in scharfem Gegensatz zu der oben zitierten Angabe von Martiny, wonach die mossulischen Gallen besonders wertvoll sein sollten.

Der Gehalt an wässerigem Extrakt betrug 57,1%.

B.

S. 832 meiner Uebersicht habe ich Pugliser Gallen, die mir damals als selbständige Sorte zugegangen waren, kurz beschrieben. Neuerdings habe ich dieselben Gallen in größerer Menge erhalten, sie waren aus aleppischen ausgelesen, haben also zweifellos zu deren Verfälschung gedient, da sie, wie wir sehen werden, minderwertig sind, und da, soviel wir wissen, die Produktionsgebiete beider Gallen nicht zusammenfallen[2]).

Ich habe die damals gegebene kurze Beschreibung in einigen Punkten zu vervollständigen. Die Farbe ist gelblich braun bis dunkelbraun, außen ist die Galle unregelmäßig längsrunzelig, Höcker kommen nur spärlich vor. *(Taf. I, Fig. 2.)* Die Weite des Flugloches beträgt 1,2—2,0 mm. In einem Falle hatte sich das Insekt nicht völlig durchbohren können, der Gang war vorne noch verschlossen und mit abgenagten Parenchymzellen der Außengalle angefüllt. Im Innern fanden sich nur Reste des Insekts. Die Nährschicht läßt Stärke nirgends

---

[1]) Bestimmt nach Procter und Paeßler, Leitfaden für gerbereichemische Untersuchungen 1901, S. 110. Die Gerbstoffbestimmungen dieser und der folgenden Gallen hat mein Assistent, Herr Dr. Winckel, ausgeführt.

[2]) Ich bemerke hierbei, daß ich früher die Kollarigalle (Uebersicht S. 836) in großer Menge als Verfälschung der Infektoriagalle nachgewiesen habe. Vor längerer Zeit habe ich von den Herren Meischner und Zierenberg in Magdeburg ein Muster „persischer Gallen“ erhalten, die ausschließlich Kollarigallen waren, während ich sonst wiederholt als persische die echten Infektoriagallen erhalten habe.

mehr erkennen, dagegen Gerbstoffkugeln von teilweise sehr unregelmäßiger Form, wie bei den mossulischen Gallen, hier und da kann man das Entstehen der Gerbstoffkugeln in Form kleinerer Gerbstofftropfen im Plasma gut erkennen, wie ich das früher für die Infektoriagalle beschrieben habe. (Ber. d. Deutsch. bot. Ges. 1885, Bd. 3.) *(Taf. II, Fig. 4.)* Ausgebildete Ligninkörper fehlen; hier und da findet man aber einzelne Parenchymzellen der Nährschicht, deren Wand ganz verholzt ist, oder kleinere verholzte Stellen zeigt.

Die Außengalle reagiert auch hier auf Gerbstoff mit Eisenchlorid, eine Reaktion mit Vanillin und Salzsäure tritt aber nirgends ein (vgl. oben bei den mossulischen Gallen). Die Galle ist völlig identisch mit einer Galle, die ich im entomologischen Museum des Polytechnikums gesehen habe, und als deren Erzeuger Cynips Menzelii Bremi angegeben ist. Ich finde aber dieses Tier aufgeführt weder bei Darboud et Houard, Catalogue systématique des Zoocécidies de l'Europe et du bassin méditerranéen, Paris 1901, noch bei Mayr, Die europäischen Arten der gallenbewohnenden Cynipiden, Wien 1882.

Der Gerbstoffgehalt beträgt 49%, der Gehalt an wässerigem Extrakt 69,2%.

C.

S. 826 der Uebersicht habe ich ein paar fremde Gallen beschrieben, die sich als Verunreinigung unter den aleppischen gefunden hatten. Ich habe diesen eine neue hinzuzufügen, die ich in einem Muster kleinasiatischer Gallen von schlechter Beschaffenheit antraf, welches mein Freund, Herr Prof. Schröter, in Singapore gekauft hat. Die Galle ist von hell graubrauner Farbe, 1,5 cm hoch, 2,3 cm breit, ungefähr kreiselförmig mit stumpf erhobener Spitze. Um die Peripherie verläuft ein Kranz von 5 unregelmäßigen Zacken *(Taf. I, Fig. 3)*. Diese Zackenbildung ist bei den Eichengallen sehr häufig, prächtig ausgebildet z. B. bei der schönen Galle von Cynips argentea, bei der Bassorahgalle (Uebersicht S. 829), von der Wiesner (Rohstoffe des Pflanzenreiches 2. Aufl.) neuerdings schöne Abbildungen gegeben hat, und bei der Moreagalle (Uebersicht S. 827). Die Galle umschließt eine einzige sklerotische Innengalle. Sie stammt ab von Cynips polycera Gir.

Ich hätte gar keine Veranlassung gehabt, diesen einzelnen Fund aufzuführen, wenn die Galle nicht öfter vorkäme, so sah ich ein Stück im Berliner botanischen Museum, das Alex. Braun unter apulischen Gallen gefunden hat und Herr v. Schlechtendahl in Halle a. S. hat sie wie ich unter Infektoriagallen gefunden. (Briefliche Mitteilung vom 7. Januar 1884).

D.

Nach Chabert (De l'emploi populaire des plantes sauvages en Savoie, par le Dr. Alfr. Chabert. Bullet. de l'herbier Boissier. Vol. III, No. 5, 6, 1895) werden in Savoyen „Galles des feuilles de chêne" zum Schwarzfärben benutzt. Es handelt sich wohl um die Galle von Dryophanta folii L.

E.

Knoppern von Cynips calycis Burgsdorff.

Die Bestimmung des Gerbstoffes und Extraktes von drei verschiedenen Sorten, die ich vor kurzem erhielt, hatte folgendes Resultat:

deutsche Knoppern . .	Gerbstoff	30,07 %,	wässeriges Extrakt	33,4 %,
ungarische „ . . .	„	22,21 „,	„ „	37,0 „,
istrische „ . . .	„	32,66 „,	„ „	41,33 „.

F.

Die Uebersicht S. 884 beschriebene Galle von Quercus obtusiloba Michaux wird erzeugt durch Amphibolips prunus Walsh. (Mayr, die Genera der Gallen bewohnenden Cynipiden 1881, S. 26.)

Distylium.

Ich habe in meiner Uebersicht S. 906 über diese schöne Galle nur einige kurze Mitteilungen nach der Literatur machen können. Jetzt bin ich im stande, auf Grund von reichem Material, das ich meinem Freunde, Herrn Professor Schröter, der dasselbe selbst in Japan sammelte, verdanke, die Angaben zu vervollständigen.

Die Gallen entstehen in großer Menge auf den Zweigen des Distylium racemosum Siebold et Zuccarini (Hamamelidaceae) und zwar durch Deformation von Knospen und nicht auf den Blättern, wie Rein[1]) angibt. Man kann hier und da deutlich sehen, daß sie in der Achsel von Blättern und nicht aus diesen selbst, entstanden sind, da man unter der Galle die Narbe des abgefallenen Blattes erkennen kann. Ausgewachsene Gallen, die sich noch an den Zweigen befinden, sind gelbbraun mit grauem durch Behaarung verursachten Schimmer. Abgefallene und von der Erde aufgelesene Gallen sind fast schwarz und reichlich von unregelmäßigen Sprüngen durchsetzt. (*Taf. I, Fig. 4b.*) Die noch an der Pflanze befindlichen zeigen unregelmäßig verlaufende, zarte Längsleisten. (*Taf. I, Fig. 4a.*) Sie sind keulenförmig oder keulenförmig zugespitzt, zuweilen nach oben gegabelt.

[1]) Rein, Japan 1886, Bd. II, S. 296.

Durch die hellere Farbe und die geringere Tendenz zur Zweigbildung sind sie von den chinesischen Rhusgallen leicht zu unterscheiden, den japanischen Rhusgallen ähneln sie in der Farbe, sind aber größer und jene ja noch reicher verzweigt und gezackt wie die chinesischen Rhusgallen. Ihre Länge beträgt bis 6 cm, der Durchmesser bei nicht gegabelten Stücken bis 3 cm, die Wand, die einen einzigen Hohlraum umschließt, ist bis 3 mm dick. Noch am Baume befindliche Gallen sind geschlossen und erhalten reichlich Reste der Tiere. Herr Prof. Mioshi in Tokio teilte mir auf Anfrage mit, daß der Erzeuger der Galle noch nicht beschrieben sei. Immerhin kann man mit einigem Recht die Vermutung aussprechen, daß der Erzeuger zu den Aphiden gehört. Die schwarzen, rissigen, auf der Erde aufgelesenen Gallen haben sämtlich ein ovales Loch, das gewöhnlich 1,0 : 0,5 cm mißt, und enthalten keine Reste der Tiere mehr. Ich nehme an, daß diese Löcher ebenfalls durch Aufreißen entstehen, wie bei den in unseren Gegenden so häufigen Gallen von Tetraneura Ulmi. Im Querbruch ist die Galle fein radialstreifig und hellbraun. Das Mikroskop läßt im Querschnitt folgendes erkennen: Die Epidermis besteht aus kubischen Zellen mit mäßig verdickter Außenwand und braunem Inhalt. Zahlreiche Zellgruppen derselben sind zu Büschelhaaren ausgewachsen, die Einzelhaare sind einzellig. *(Taf. II, Fig. 3a.)* Daran schließt sich ein Parenchym aus dünnwandigen, tangential gestreckten Zellen, die kleine Interzellularräume zwischen sich lassen. In ausgewachsenen Gallen ist diese Schicht sehr dunkel gefärbt und läßt wenig erkennen, in jungen sieht man, daß zahlreiche Zellen Drusen und Einzelkrystalle von Oxalat enthalten. Zuweilen sieht man in dieser Schicht eine schon bei schwacher Vergrößerung deutlich erkennbare Linie verlaufen, die zunächst aussieht, als ob die Zellwände in ihr stärker verdickt wären. Bei Untersuchung mehrerer Stücke findet man aber, daß es eine bestimmte Zellschicht (die 7. oder 8. von der Epidermis ab) ist, welche leicht zusammenknickt. *(Taf. II, Fig. 3b.)* Das Bild erinnert an dasjenige, das manche Endodermen zeigen. Ich will aber ausdrücklich sagen, daß die Wände dieser Schicht im Verhalten gegen Jodreagentien sich nicht von denen des übrigen Parenchyms unterscheiden, sie bestehen ebenfalls aus Cellulose. Bei manchen Gallen haben die Zellen des Parenchyms bis zu dieser Schicht einen rötlich braunen Inhalt wie die Epidermis. Die folgende Schicht, die „Schutzschicht" *(Taf. II, Fig. 1d)* ist wenig dicker, wie das Parenchym, sie besteht aus mäßig verdickten Steinzellen, die im Gegensatz zum tangentialen Parenchym durchweg die Tendenz zu radialer Streckung zeigen, welche Tendenz auch in den folgenden Schichten anhält. In den äußeren Teilen sind die Steinzellen kurz, oft sogar isodiametrisch, weiter nach innen werden sie stark gestreckt. Hier

enthalten sie häufig ansehnliche Einzelkrystalle von Oxalat und Stärke. Das Vorkommen solcher Krystalle in den Schutzschichten der Gallen ist häufig zu beobachten. Zu äußerst ist der Schutzschicht ein Kranz kollateraler Gefäßbündel vorgelagert, die auf der Außenseite durch starke Faserbündel geschützt sind. *(Taf. II, Fig 1c.)* Die folgende, dickste Schicht *(Taf. II, Fig. 1e, Fig. 2)*, besteht aus dünnwandigem Parenchym, der Uebergang der sklerotischen Schutzschicht in sie ist ein allmählicher, insofern die Verdickung der Steinzellen sehr allmählich abnimmt. Die Zellen dieser Schicht enthalten neben Stärke und vereinzelten Oxalatkrystallen derbe Inhaltsmassen aus Gerbstoff, auf deren Reaktion nachher eingegangen werden soll. Nach innen ist die Schicht begrenzt durch eine schmale Zone, die strukturlos erscheint und in der nur zuweilen noch die Zellhäute erkannt werden können. *(Taf. II, Fig. 1g.)* Dann folgt eine Epidermis aus wenig gewölbten Zellen. *(Taf. II, Fig. 2a.)*

In der Schutzschicht oder in der folgenden Schicht fallen zuweilen Lücken auf, die durch Zerreißung auffallend kleinzelligen Gewebes entstehen. *(Taf. II, Fig. 1f.)*

Behandelt man Querschnitte durch die Gallen mit Eisenchlorid, so schwärzen sich das äußere, tangential gedehnte Parenchym und in der innerhalb der Schutzschicht befindlichen, radial gedehnten Parenchymschicht die derben Inhaltsmassen. Mit Vanillin und Salzsäure färben sich dieselben Partien rot, es scheint also in den Gallen nur ein Gerbstoff und zwar ein Phloroglukotannoid vorhanden zu sein. Die schwarzen, rissigen Gallen enthalten keinen Gerbstoff mehr. Der Gerbstoffgehalt betrug in den geschlossenen Gallen 37,9%, der an wässerigem Extrakt 49,0%, die schwarzen, rissigen Gallen enthielten in Uebereinstimmung mit der mikrochemischen Beobachtung überhaupt keinen Gerbstoff. Derselbe scheint also aus den Gallen vor ihrem Abfallen zurückgezogen zu werden, wenn er nicht etwa in irgend einer Form (z. B. durch hydrolytisch abgespaltenen Zucker) zur Ernährung der Tiere gedient hat. Als „Nahrungsschicht", von der sich die Tiere ernähren, werden wir die innerhalb der Schutzschicht liegenden beiden Partien anzusprechen haben, jedenfalls finden sich nicht selten Gallen, in denen sie ganz oder fast ganz fehlt, also dann von den Tieren aufgefressen sein muß. Es scheint, als ob hier ähnlich wie bei den Eichengallen eine Umwandlung der in der Nahrungsschicht zunächst abgelagerten Stoffe (Stärkemehl) vor sich geht, um sie für den direkten Gebrauch der Tiere vorzubereiten. Bei den von Cynipiden erzeugten Eichengallen verschwindet die Stärke und an ihrer Stelle treten Eiweißstoffe und Fette auf, die dann von den Tieren gefressen werden. Als Nebenprodukte der Umwandlung erscheinen dabei die schon oben erwähnten Ligninkörper und Gerbstoffkugeln.

Bei den Distyliumgallen, die die Nahrungsschicht anscheinend nach vollständig führen, findet man, daß die innerste, anscheinend strukturlose Schicht und die darauf folgende innere Epidermis keine Stärke und keinen Gerbstoff enthalten, sie werden mit Jod-Jodkalium gelb und mit Millon's Reagens schwarz. Fett habe ich nicht nachweisen können. Es wäre interessant, diese Verhältnisse an geeignetem frischen Material zu untersuchen. Vielleicht liefern schon manche unserer Ulmusgallen dazu geeignete Objekte.

Es ist noch ein Punkt kurz zu besprechen. Für die Beurteilung der Gallen liefert uns Küster's Pathologische Pflanzenanatomie (Jena 1903) eine Menge neuer Gesichtspunkte: Abnormale Massenzunahmen im Gewebe, die durch Zellteilung zu stande kommen, bezeichnet Küster und Virchow als Hyperplasie, im Gegensatz zur Hypertrophie, bei der nur eine abnorme Vergrößerung schon vorhandener Zellen stattfindet. Des weiteren unterscheidet er zwischen Kataplasmen und Prosoplasmen. Im ersteren Fall zeigt das neu entstandene Gewebe eine geringere Differenzierung als das normale, bei den Prosoplasmen kommen im Gegenteil neue Differenzierungsvorgänge zur Geltung. Es ist danach kein Zweifel, daß wir die Distyliumgallen als Hyperplasien und weiter als Prosoplasmen zu betrachten haben. Endlich wird unterschieden zwischen Homoeoplasie und Heteroplasie, im ersteren Fall besteht das neue Gewebe aus denselben Geweben wie sein Mutterboden, im zweiten ist das nicht der Fall. Wir werden unsere Gallen den Homoeoplasten zurechnen, denn, wenn wir die jungen Achsen von Distylium racemosum untersuchen, so finden wir dieselben Elemente wie in den Gallen, wenn auch natürlich in anderer Anordnung, besonders beweisend sind in dieser Beziehung die Faserbündel von den Gefäßbündeln, die bei einer Galle auffallend sind. Bemerkenswert ferner ist es, daß im normalen Gewebe auch sehr reichlich Einzelkrystalle von Oxalat vorkommen. —

In meinem Muster befinden sich zwei Gallen, die von den bisher beschriebenen abweichen trotz aller Aehnlichkeit. Sie sind schlank keulenförmig, bis 4 cm lang, dunkelbraun und kahl. Sie stimmen im Bau mit den anderen überein, unterscheiden sich aber außer durch völlige Kahlheit und kleine Steinzellen im äußeren Parenchym und haben eine Wand, die nur 1 mm dick ist. Sie entstehen wohl sicher auch auf Distylium, haben aber einen anderen Erzeuger, über den ich freilich noch weniger sagen kann, wie über den der Hauptgalle. *(Taf. I, Fig. 5.)*

Jatropha.

An den Zweigen von Jatropha gossypifolia L. und J. opifera Mart. (syn. J. elliptica Müll. Arg.) kommen Gallen vor, von denen

die ersteren nach Dragendorff (Heilpflanzen S. 382) als Sternutatorium und beide nach Martius (Flora brasiliensis XI, 2) als Purgiermittel dienen (Gallae quandoque obvenientes inter purgativa habentur.)

Excoecaria.

In der Uebersicht (S. 908) habe ich *Natalgallen, Bumahnüsse* oder *Fructus Pycnocomae* erwähnt, die von einer Euphorbiacee stammen sollten. A. F. Flückiger sandte mir im Februar 1884 ein Muster der Droge, es waren keine Gallen, sondern die Früchte der Excoecaria reticulata, Müll. Arg. (Vergl. auch Pharmazeut. Journ. and Trans. II. R., Bd. XI, S. 69 und Arch. d. Pharm. 1871, II. R, Bd. CXLVII, S. 71). Sie sind als „Natal-Tinten-Gallen" oder „Utumbu" nach England gekommen. (Vergl. auch Hager, Handb. der prakt. Pharmazie, Ergänzungsband 1893, S. 470.)

Es sei hierbei bemerkt, daß gelegentlich auch andere Früchte und Samen, die sich nicht einmal durch besonderen Gehalt an Gerbstoff auszeichnen, gelegentlich als „Gallen" bezeichnet wurden, so als *„Gallae orientales"* die Früchte von Anamirta Cocculus Wight et Arnott, die als Fischgift bekannten *Kokkelskörner* (Baubin et Cherler, Hist. plant. univ., Tom. I, lib. 3, S. 348) und sogar die Samen von Strychnos Nux vomica werden in der älteren Literatur zuweilen unter diesem Namen aufgeführt.

Rhus.

A.

Uebersicht S. 898 und schon vorher (Arch. der Pharm. 1879, Bd. 214, S. 524 und 1881, Bd. 216, S. 31) habe ich „chinesische Birngallen" beschrieben. Es ist dazu zu bemerken, daß neuerdings[1]) in den Handel gekommene „pflaumenförmige Gallen" damit identisch sind, wie ich mich an einem Muster, das ich Herrn Bernhard C. Kroner in Berlin verdanke, überzeugen konnte. Zeitweise scheinen sie an Menge die gewöhnlichen, zackigen, chinesischen Gallen übertroffen zu haben. Vom September 1889 bis Januar 1890 wurden von Shanghai 15200 Pikuls Gallen verschifft, davon waren $^2/_3$ pflaumenförmige (plumbshaped) und $^1/_3$ zackige. Ebenfalls nach Gehe & Co. werden die chinesischen Gallen hauptsächlich in den Provinzen Ho-nan und Szechuen gesammelt. Indessen ist ihre Verbreitung wohl eine größere: „Gallen von Korea", die ich von Dr. Schuchardt in Görlitz erhielt, waren mit den gewöhnlichen chinesischen identisch. — Daß die birnförmigen resp. pflaumenförmigen Gallen von den gewöhnlichen spezifisch

[1]) Gehe & Co., Handelsbericht. April 1890.

nicht viel verschieden sind (betr. geringer anatomischer Unterschiede, vergl. die oben angegebene Literatur), geht auch wohl daraus hervor, daß ich sie verschiedentlich unter den gewöhnlichen gefunden habe.

B.

Von den Gallen von Rhus Kakrasingee Royle etc. (Uebersicht S. 898) habe ich ein schönes Muster, das aus der Provinz Yünnan stammt, von meinem Kollegen, Herrn Professor Martin, erhalten. Die von Scherzer mitgebrachten und von Wiesner untersuchten Muster stammten von Bombay; nach Dymock[1]), der die Galle allerdings von Rhus succedanea L. ableitet, werden sie aus Nord-Indien gebracht. Aus diesem neuen Muster geht die weite Verbreitung der Galle hervor.

Die Gallen in meinem Muster sind von recht verschiedener Größe, erbsengroß bis zu mehreren Zentimetern, im übrigen entsprechen sie der früher gegebenen Beschreibung *(Taf. I, Fig. 6)*. Eine genaue Betrachtung zeigt, daß die Ansicht Wiesner's, sie entständen auf Blättern, völlig richtig ist. Sie sind offenbar morphologisch den von Tetraneura Ulmi L. auf unseren Ulmen erzeugten, beutelförmigen Blattgallen ganz gleich.

Zu bemerken ist noch, daß nach Dymock[2]) Gallen von Pistacia integerrima Stewart ebenfalls den Namen „Kákrasingi" führen.

C.

In amerikanischen Blattgallen von Rhus glabra L., die wohl mit den, Uebersicht S. 899, beschriebenen identisch sind, fand Trimble[3]) 61,70% Gerbstoff (Tannin?). Dieselben werden auch erwähnt von Burgess[4]).

Terminalia.

Terminalia Buceras Wright (syn. Bucida Buceras L.) liefert an Gerbstoff reiche Gallen. Außer den bei der Uebersicht S. 907 genannten Arten: Terminalia gangetica Roxb. (syn. T. Chebula Retz.) und T. citrina Roxb. liefert ferner T. macroptera Guill. et Perrotet solche. (Engler-Prantl Natürl. Pflanzenfamilien III (7), S. 114).

---

[1]) W. Dymock, The vegetable Materia medica of Western India. Bombay und London.

[2]) Dymock, Warden, Hooper, Pharmacographia indica, Bd. I, S. 374.

[3]) Americ. Journ. of. Ph. 1890, Vol. 62, No. 11, S. 563 nach Beckurts Jahresb. 1890, S. 138, daselbst auch Angaben über den Gerbstoffgehalt anderer amerikanischer Gallen.

[4]) Pharm. Journ. and. Trans. 1881, No. 592, S. 858.

Die Gallen von T. Chebula Retz. heißen „Djokjenüsse“ (Hager's Handb. d. pharm. Praxis, Ergänzungsband 1893, S. 470). Alle diese Gallen werden zum Färben benutzt. Sie entstehen auf den Blättern und sind nach den von Guibourt (Hist. d. Drogues simples, Band III, S. 286) gegebenen Abbildungen morphologisch von den schon wiederholt erwähnten von Tetraneura Ulmi L. erzeugten Blattgallen nicht verschieden.

Abu Mansur Muwaffak bin Ali Harawi[1]) erwähnt in seinem 968—977 entstandenen Liber fundamentorum pharmacologie als „Ihliladsch“ die Myrobalanen von Terminalia Chebula etc. und als „Amladsch“ diejenigen von Emblica officinalis Gärtn. (syn. Phyllanthus Emblica L.). Bei beiden unterscheidet er solche mit Samen und solche ohne Samen. In den letzteren werden wir wohl die eben genannten Gallen vor uns haben.

Eucalyptus.

Gallen von Eucalyptus rostrata Schlchtdl. enthalten 43,40% Kinogerbsäure[2]).

Calotropis.

Gallen von Calotropis gigantea Dryander werden in Indien zum Gerben benutzt[3]).

Rhododendron.

Auf den Alpenrosen (Rhododendron ferrugineum L. und Rh. hirsutum L.) und zwar häufiger auf den Blättern, seltener auf den Blüten, erzeugt Exobasidium Rhododendri Fuckel schöne, runde Pilzgallen, die „Alpenäpfeli oder Saftäpfel“ in der Schweiz[4]). In Savoyen macht man mit Murmeltierfett daraus eine Wundsalbe[5]).

Salvia.

Auf Salvia pomifera L., S. triloba L. (S. baccifera Tournefort, S. cretica pomifera Clusius), und S. officinalis L.[6]) finden sich in Griechenland große (bis 1,7 cm) runde Gallen. Sie sind behaart, tragen zuweilen am Scheitel einige verkümmerte Blätter, lassen im Querschnitt

---

[1]) Kobert, Historische Studien aus dem Pharmakologischen Institute der Kaiserl. Universität Dorpat 1893, III, S. 145, 146.

[2]) Journ. of the Roy. Soc. of New South Wales, Vol. 21. Durch Beckurts Jahresber. 1890, S. 21.

[3]) Bernardin, 350 Matières tannantes. Gand 1880, S. 16.

[4]) Schröter, Das Pflanzenleben der Alpen. Zürich 1904, S. 108 f.

[5]) Chabert l. c.

[6]) J. E. Smith, Florae graecae prodomus 1806. Vol. I, S. 13.

eine einzige Gallenhöhle und außen ein Flugloch erkennen. Der Erzeuger ist wahrscheinlich eine Cynipide, doch von Aulax Salviae Gir. nach Frauenfeld, der die Galle auf S. officinalis auch in Dalmatien fand, sicher verschieden[1]). — Diese Galle hat schon auffallend frühe die Aufmerksamkeit der Forscher erregt, offenbar weil die Eingeborenen eine ziemlich weitgehende Verwendung von ihnen machen. Sie findet sich beschrieben und meist abgebildet schon im 16. Jahrhundert bei Matthioli, Lobelius, Camerarius, Caspar Bauhin, Tabernaemontanus u. a. Ich führe einige Stellen an. Clusius[2]) sagt von seiner Salvia cretica pomifera: „In Creta baccas seu poma (quae excrescentiae quaedam somt) fert uncialis interdum magnitudinis, multa lanugine obsita, orbicularia, qualia ex Aegypto olim accipere memini et ab Honorio Bello e Creta accepta in proposita tabella exprimi curabam. Sed in hac provincia, utpote nimis frigida, nulla adhuc tulit." Pierre Belon[3]), der 1546 bis 1549 den Orient bereiste, fand sie am Ida in Creta: „Illic inter stirpes memoratu dignas crescit Salvia poma ferens esui apta, quae rustici legere solent, hisque saccos plenos in proximas urbes venum deferunt. Initio Maii foliis inhaerentia inveniuntur gallarum magnitudine, lanugine obducta, dulcia et grati saporis."

Olivier[4]) fand sie auf der Insel Scio: Man macht aus den noch grünen Gallen mit Honig und Zucker ein Konfekt von sehr angenehmem Geschmack, sehr geschätzt, und ein gutes Magenmittel. Die Scioten verwenden nicht nur die Gallen ihrer Insel, sondern führen sie auch von benachbarten Inseln ein. Vergl. weiter: v. Heldreich, Die Nutzpflanzen Griechenlands. Athen 1862, S. 33. Sibthorp, Flora graeca Band I, S. 12.

Glechoma.

In der Umgegend von Paris werden Gallen von Glechoma hederacea L. gegessen. Beauvisage[5]) ist der Ansicht, daß es sich um die von Aulax Glechomae[6]) erzeugten Blattgallen handle.

---

[1]) Reichardt. Die in den Werken von Clusius enthaltenen Nachrichten über Gallen und Pflanzenauswüchse. Verh. d. k. k. zool. Ges. in Wien 1866. Sitzung vom 3. Jänner 1866.

[2]) Clusius, Rariorum plantarum historia lib. III, cap. XLI, S. 342.

[3]) Bellonius, Observatimes lib. I, cap. XVII. Ausgabe von C. Clusius.

[4]) Olivier, Voyage dans l'empire othoman etc. Bd. I, cap. XXVI, S. 295 (nach Beauvisage l. c.).

[5]) Beauvisage, Les Galles utiles, Thèse, Paris 1883, S. 87.

[6]) Mayr, Die europ. Cynipiden-Gallen mit Ausschluß der auf Eichen vorkommenden Arten, 1876.

Cirsium.

Die an den Stengeln von Cirsium arvense Scop. (syn. Cnicus arvensis Hoffm.) befindliche große Galle, die durch Urophora Cardui L. erzeugt wird, verwendet man als Volksmittel gegen Haemorrhoiden äußerlich als Salbe; die Larven sollen gegen Zahnschmerzen verwendet werden[1]).

Erklärung der Figuren.

Tafel I.

Fig. 1. Mossulische Galle.
a) Im Längsschnitt Bohrloch.
b) Von außen, durchbohrt.

Fig. 2. Angeblich von Cynips Menzelii Bremi stammende Galle.
a) Von außen, die obere durchbohrt.
b) Im Längsschnitt.

Fig. 3. Galle von Cynips polycera Gir., unter aleppischen Gallen gefunden.
a) Von der Seite.
b) Von oben.

Fig. 4. Japanische Gallen von Distylium racemosum.
a) Geschlossene, von den Tieren noch nicht verlassene Gallen.
b) Schwarze, rissige, von den Tieren verlassene Gallen.

Fig. 5. Kleine, unbehaarte Gallen von Distylium racemosum.

Fig. 6. Gallen von Rhus Kakrasinghee.

Tafel II.

Fig. 1. Querschnitt durch die behaarte Galle von Distylium racemosum, schwach vergrößert.
a) Epidermis mit Büschelhaaren.
b) Tangential gestrecktes Parenchym („Außenschicht").
c) Gefäßbündel mit vorgelagerter Fasersichel.
d) Sklerotische „Schutzschicht".
e) Gerbstoffreiches, radial gestrecktes Parenchym („Innenschicht").
f) Lücken.
g) Strukturlose Schicht, oder doch nur wenig Zellwände erkennen lassend.
h) Innere Epidermis.

---

[1]) Kosteletzky, Med. pharm. Flora, Bd. II, S. 615. Dragendorff, Heilpflanzen, S. 689.

Fig. 2. Teil aus e, g, h von Fig 1 stärker vergrößert.
a) Innere Epidermis.
Fig. 3. Teil aus a, b von Fig. 1 stärker vergrößert.
a) Epidermis mit Büschelhaaren.
b) Zusammengedrückte Schicht.
Fig. 4. Zelle aus der Nahrungsschicht der angeblich von Cynips Menzelii Bremi stammenden Galle, Tropfen vom Gerbstoff im Plasma zeigend.
Fig. 5. Gerbstoffkugeln aus einer mossulischen Galle.
Fig. 6, 7. Ligninkörper aus einer mossulischen Galle.
6. Isolierte Ligninkörper, die frei in das Innere der Zelle ragen.
7. Ligninkörper nach Art stark verdickter Zellen.

Ueber Quecksilberoxycyanid.

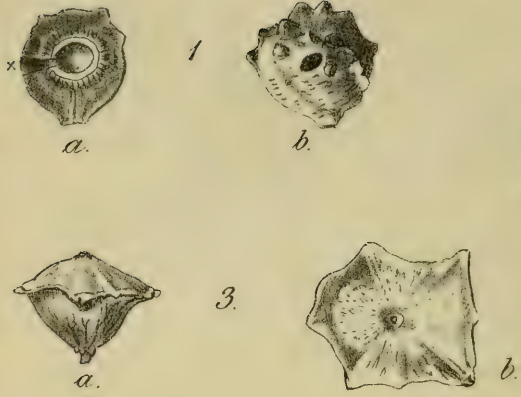
Von Dr. ing. Karl Holdermann.

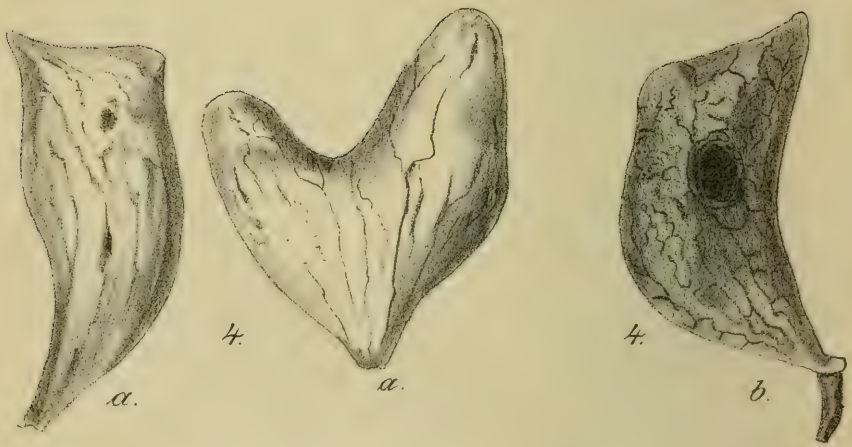
(Eingegangen den 15. X. 1905.)

Vor etwa einem Jahre hat mein Onkel, Herr Dr. E. Holdermann, über die Darstellung des Quecksilberoxycyanids eine kurze Mitteilung veröffentlicht[1]). Er hatte damals gelegentlich der Darstellung dieses Präparates die Beobachtung gemacht, daß die in den Handbüchern enthaltenen Angaben über Eigenschaften und Herstellung desselben nicht zutreffend sind und hat deshalb einige Versuche angestellt, um diese Verhältnisse aufzuklären. Die Ergebnisse seiner Versuche waren, kurz wiederholt: 1. Eine wässerige Lösung von Quecksilbercyanid nimmt weder kalt, noch bei längerem Kochen das einer äquimolekularen Menge entsprechende Gewicht von frischgefälltem Quecksilberoxyd auf, sondern erheblich weniger. 2. Wenn man die filtrierte Lösung, wie z. B. in Hagers Handbuch der praktischen Pharmazie[2]) empfohlen wird, zur Trockne verdunstet, so entspricht der Salzrückstand genau der Zusammensetzung $3\,Hg(CN)_2 \cdot HgO$. Seit dieser Veröffentlichung sind uns einige neue Tatsachen über diesen Körper bekannt geworden, die eine nochmalige ausführliche Untersuchung wünschenswert gemacht

---

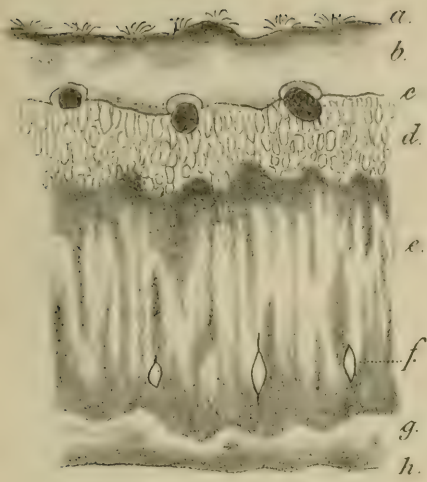
[1]) Dieses Archiv 242, S. 32 ff. (1904).
[2]) Band 2, S. 46.


x
1
a.
b.
2.
a
b.
a.
3.
a.
b.


a.
4.
a.
4.
b.

5.
6.

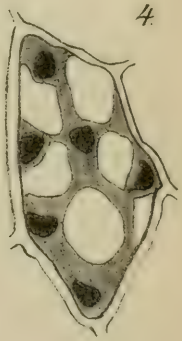
1.

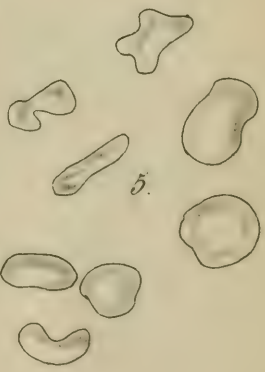


2.

3.

4.





7.

6.

haben. Ich habe nun in diesem Sommer eine Anzahl von Versuchen mit diesem Körper angestellt, die ich in der vorliegenden Veröffentlichung mitteile; meinem Onkel danke ich auch an dieser Stelle für die liebenswürdige Ueberlassung dieses interessanten Themas, wie auch für die mannigfachen Anregungen, die er mir im Verlauf der Untersuchung zuteil werden ließ.

Kurz nachdem die erwähnte Mitteilung über Hydrargyrum oxycyanatum von Dr. E. Holdermann zum Druck gegeben war, erschien in der Südd. Apoth.-Ztg.[1]) ein Referat aus dem Journ. de Pharm. et de Chimie[2]).

Da mir die Originalarbeit nicht zugänglich war, blieb ich leider auf die Referate angewiesen[3]). Hiernach hat A. Richard gefunden, daß das in der Literatur angeführte Oxycyanid $HgO \cdot Hg(CN)_2$ tatsächlich existiert und erhalten wird, wenn man 100 g Cyanid mit 70 g gelbem Quecksilberoxyd (Theorie für $HgO \cdot Hg(CN)_2$: 85,2 g Oxyd auf 100 g Cyanid) 3 Stunden mit 1 l Wasser am Rückflußkühler kocht. Es bleibt Quecksilberoxyd ungelöst zurück. Nach dem Abkühlen der kochend filtrierten Lösung setzt sich ein krystallinisches, weißes Pulver ab, welches bei der „Titration für Cyan" 11,11 % Cyan, entsprechend der Formel $HgO \cdot Hg(CN)_2$ ergab. Die Mutterlauge lieferte beim Eindampfen Produkte, deren Cyangehalt zwischen 20,635 % (berechnet für Quecksilbercyanid) und 11,11 % (entsprechend dem Oxycyanid) lag, es waren also Zwischenprodukte.

Da in der angeführten Mitteilung von Dr. E. Holdermann aus den Resultaten der angestellten Versuche und der Analysen die Folgerung ausgesprochen wurde, daß die Existenz des Oxycyanids $HgO \cdot Hg(CN)_2$ als zweifelhaft anzusehen sei, ergab sich die Notwendigkeit einer nochmaligen Untersuchung des Quecksilberoxycyanids. Die im nachstehenden beschriebenen Versuche betreffen die Wiederholung der bisherigen, von A. Richard[4]) und E. Holdermann[5]) ausgeführten Versuche, ferner die Ausarbeitung einer einfachen Untersuchungsmethode für die gebildeten Oxycyanide, die Ausbeute an reinem Oxycyanid bei der Darstellung unter verschiedenen Verhältnissen und schließlich die Beschreibung der Eigenschaften des reinen Oxycyanids unter Berücksichtigung der bisherigen Angaben und der therapeutischen Verwendung.

---

[1]) Südd. Apoth.-Ztg. 1904, No. 1, ein weiteres Referat folgte in No. 9 desselben Jahrgangs.

[2]) Journ. Pharm. Chim. 18, 553 (1903).

[3]) Ein weiteres Referat befindet sich im Chem. Zentralblatt 1904, I, 507.

[4]) Journ. Pharm. Chim. l. c.

[5]) Dieses Archiv 242, 32 ff. (1904).

A. Zusammensetzung des Quecksilberoxycyanids.

Dieser Teil der Arbeit wurde ausgeführt, um festzustellen, welche von den bisher aufgeführten Oxycyaniden als chemische Individuen anzusprechen sind. In der Literatur beschrieben sind folgende Oxycyanide: $HgO \cdot Hg(CN)_2$ und $3\,HgO \cdot Hg(CN)_2$[1]), ferner $2\,Hg(CN)_2 \cdot HgO$[2]) und $3\,Hg(CN)_2 \cdot HgO$[3]).

Die Formel $HgO \cdot 3\,Hg(CN)_2$ war von E. Holdermann in der Annahme aufgestellt worden, daß eine Quecksilbercyanidlösung beim Kochen mit überschüssigem Quecksilberoxyd die möglichst basische Verbindung bildet; da die Menge des gelösten Oxyds zu dem angewandten Cyanid genau in dem Verhältnis von $1\,HgO : 3\,Hg(CN)_2$ stand und die Analyse des beim Eintrocknen der Salzlösung entstandenen Produktes die entsprechenden Werte ergab, wurde angenommen, daß die Aufnahmefähigkeit einer Cyanidlösung für Oxyd erschöpft ist, sobald sich die Verbindung $3\,Hg(CN)_2 \cdot HgO$ gebildet hat. Die Versuche von Richard haben indessen, wie erwähnt, ergeben, daß man aus dem Filtrat durch fraktionierte Krystallisation ein weit basischeres Oxycyanid abscheiden kann, welches die Zusammensetzung $HgO \cdot Hg(CN)_2$ besitzt. Auch bei dem von Richard angestellten Versuch bleibt Quecksilberoxyd ungelöst zurück, obwohl die Menge des Cyanids reichlich genügt, um alles Oxyd unter Bildung des äquimolekularen Oxycyanids aufzunehmen. Es liegen also hier eigentümliche Verhältnisse vor, welche die weitere Untersuchung besonders interessant machten.

1. Fraktionierte Krystallisation einer Oxycyanidlösung.

Nach der von E. Holdermann gegebenen Vorschrift wurden 22,2 g frischgefälltes Quecksilberoxyd mit 78 g Cyanid und 800 ccm Wasser etwa 1 Stunde lang gekocht, worauf das Oxyd bis auf eine Spur gelöst war, die, ganz fein verteilt, der Flüssigkeit ein gelblich opalisierendes Aussehen gab.

Die Lösung wurde kochend abfiltriert und zur langsamen Krystallisation hingestellt. Ueber Nacht krystallisierten feine weiße Krystallnädelchen, die nach dem Trocknen 21 g wogen: Produkt I. Produkt II wurde durch Eindampfen des Filtrats von I auf die Hälfte (400 ccm) gewonnen und bildete weiße, kugelige Krystallaggregate. Gewicht nach dem Trocknen 27 g.

[1]) Die betr. Literaturstellen findet man in: Beilstein, Handbuch d. organ. Chemie 1893, I, 1416; Daumer, Handbuch d. anorg. Chemie 1894, II(2.), 926, ferner A. Richard, Journ. Pharm. Chim. l. c.

[2]) v. Pieverling, Pharm. Zentralh. 40, 22.

[3]) Ann. chim. (5), 26, 511 und E. Holdermann, dieses Archiv l. c.

Bei weiterem Eindampfen jeweils auf die Hälfte wurden erhalten:

Produkt III aus 200 ccm = 20 g
„ IV „ 100 „ = 13 „
„ V „ 50 „ = 4 „.

Produkt I, welches ein feinkrystallinisches Pulver bildet, mußte nach den Versuchen von Richard das äquimolekulare Oxycyanid $HgO \cdot Hg(CN)_2$ darstellen. Die Bestimmung des Quecksilbers, gewichtsanalytisch als Sulfid, bestätigte diese Vermutung.

Gefunden:	Berechnet für $HgO \cdot Hg(CN)_2$:
Hg 85,70	85,47.

2. Titrimetrische Bestimmung des Quecksilbercyanids.

Um die übrigen, bei der eben beschriebenen Darstellung erhaltenen Krystallfraktionen zu untersuchen, war es sehr erwünscht, unter Vermeidung der zeitraubenden gewichtsanalytischen Methode einen Weg zu finden, der die rasche Bestimmung des Oxyd- bezw. Oxycyanidgehaltes ermöglichte. Richard bestimmte in seinen Oxycyaniden den Cyangehalt titrimetrisch auf einem in den Referaten nicht näher bezeichneten Weg. Die titrimetrische Cyanbestimmung im Quecksilbercyanid kann nur geschehen entweder nach einer Destillation der Blausäure[1]) — eine Methode, die ziemlich zeitraubend ist und Fehlerquellen in sich schließt —, oder mittelst Jod in alkalischer Lösung, nach einer von E. Rupp eben veröffentlichten Methode[2]), was ebenfalls eine längere Versuchsdauer erfordert. Die Cyanbestimmung ist auch deshalb unvorteilhaft, weil die Differenz zwischen Cyanid und reinem Oxycyanid im Cyangehalt nur 9 % beträgt. Diese Gründe veranlaßten uns, die titrimetrische Bestimmung des Cyans aufzugeben und zu untersuchen, ob nicht eine acidimetrische Bestimmung des Quecksilberoxydgehaltes möglich wäre. Der glatte Verlauf dieser Titration war nicht mit Sicherheit vorauszusehen, da das Oxyd eine äußerst schwache Base ist, deren Reaktion auf Indikatoren zweifelhaft war, andererseits die bei der Titration des Oxyds entstehenden Salze des Quecksilbers stark hydrolytisch gespalten sind und in verdünnter wässeriger Lösung stark sauer reagieren. Ferner war nicht vorauszusehen, ob nicht durch den Säurezusatz auch das Cyanid in Mitleidenschaft gezogen würde unter Freiwerden von Blausäure, welche auf Indikatoren nicht einwirkt. Der erste Einwand fiel sofort weg, da bekannt war, daß die wässerige Lösung des Oxycyanids rotes Lackmuspapier bläut, also deutlich Hydroxylionen enthält. In

[1]) Vergl. z. B. E. Holdermann l. c.
[2]) Dieses Archiv 243, 468 (1905).

der Tat ist Lackmus beim Titrieren als Indikator brauchbar, wenngleich die neueren Indikatoren viel schärfere Umschläge liefern. Vor allem sind dies Jodeosin und Methylorange. Phenolphthalein ist dagegen nicht brauchbar, da es, wie von allen schwachen Basen, auch von Oxycyanidlösung nicht gerötet wird. Ferner zeigte sich, daß auch der Einfluß der hydrolytischen Spaltung weit geringer ist, als vermutet wurde und zwar hat dies wahrscheinlich darin seinen Grund, daß das Quecksilbersalz der zum Titrieren benutzten Säure mit dem in Lösung befindlichen Quecksilbercyanid ein wenig hydrolysiertes Doppelsalz bildet. Ganz zurückgedrängt wird der Einfluß der Hydrolyse durch Zusatz einer Messerspitze gepulverten Chlornatriums, da das z. B. beim Titrieren mit Salzsäure entstehende Quecksilberchlorid, wie bekannt, mit Alkalichloriden neutral reagierende Doppelsalze bildet. Statt des Chlornatriums kann man auch die als Reagens vorrätige Chlorammoniumlösung zusetzen, welche mit dem Oxycyanid einen weißen Niederschlag bildet, der im Laufe der Titration sich auflöst.

1 ccm $^n/_{10}$ Säure entspricht 0,0108 g Quecksilberoxyd oder
0,0234 g Quecksilberoxycyanid
1 g Oxycyanid $HgO \cdot Hg(CN)_2$ verbraucht 42,70 ccm $^n/_{10}$ Salzsäure.

Die Titration gestaltete sich also folgendermaßen.

0,5 g des reinen Oxycyanids wurden in 50 ccm Wasser auf dem Wasserbad gelöst, eine Messerspitze gepulvertes Chlornatrium zugefügt und nach dem Erkalten unter Zusatz von Methylorange (welches der größeren Handlichkeit wegen dem Jodeosin vorgezogen wurde) mit $^n/_{10}$ Salzsäure bis zum ersten Farbenumschlag in Orangerot titriert. Der Säureverbrauch betrug 21,35 ccm, was einem Gehalt von 46,1 % HgO oder 100,0 % $HgO \cdot Hg(CN)_2$ entspricht. Der Zusatz von Chlornatrium ermöglicht also die Titration des Oxydgehaltes eines Oxycyanids in einfacher und sehr scharfer Weise, wie sie für unsere Untersuchung erwünscht war. —

Die bei dem oben beschriebenen Versuch erhaltenen Krystallfraktionen lieferten bei der Titration nach der beschriebenen Methode folgende Resultate.

Fraktion I.

Diese ist, wie die quantitative Quecksilberbestimmung ergeben hatte, reines Oxycyanid $HgO \cdot Hg(CN)_2$ und lieferte auch bei der Titration die entsprechenden Zahlen.

0,5 g Substanz verbrauchten 21,35 ccm $^n/_{10}$ Salzsäure, entsprechend 46,1 % HgO = 100,0 % $HgO \cdot Hg(CN)_2$.

Fraktion II.

1 g Substanz verbrauchte 15,0 ccm $^n/_{10}$ Salzsäure, entsprechend 16,2 % HgO = 35,2 % $HgO \cdot Hg(CN)_2$.

Fraktion III.

1 g Substanz verbrauchte 9,2 ccm $^n/_{10}$ Salzsäure, entsprechend 9,94% HgO = 21,5% $HgO \cdot Hg(CN)_2$.

Bei einer zweiten Darstellung mit 78 g Cyanid und der für die Bildung von $HgO \cdot Hg(CN)_2$ berechneten Menge von Oxyd = 66,8 g (aus 83,5 g Chlorid) und 1 l Wasser blieb nach einstündigem Kochen eine große Menge des Oxyds ungelöst und das Filtrat lieferte beim langsamen Erkalten wiederum als erste Krystallisation ein kleinkrystallinisches, an der Wandung haftendes Produkt, welches nach dem Trocknen titriert wurde. Es erwies sich, daß auch hier die Fraktion I aus reinem Oxycyanid bestand.

0,5 g Substanz verbrauchten 21,30 ccm $^n/_{10}$ Salzsäure = 99,7% Oxycyanid.

Fraktion II.

1 g Substanz verbrauchte 13,5 ccm $^n/_{10}$ Salzsäure, entsprechend 14,6% Oxyd oder 31,6% Oxycyanid.

Da diese Krystallfraktion fast die gleiche Zusammensetzung hatte, wie die zweite Fraktion der ersten Darstellung und sich ebenfalls in eigentümlichen warzigen Körnern abgeschieden hatte, so war die Möglichkeit zu erwägen, ob diese Fraktion vielleicht ein weniger basisches, aber chemisch einheitliches Oxycyanid darstellt. Dies wurde jedoch durch folgenden Versuch widerlegt.

3 g der Fraktion II wurden durch Kochen in 20 ccm Wasser gelöst und zur Krystallisation hingestellt. Nach dem Erkalten war an der Gefäßwandung ein kleinkrystallinisches Produkt abgeschieden, welches von der Mutterlauge getrennt, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und an der Luft getrocknet wurde. Seine Menge betrug 0,40 g, und in Wasser gelöst brauchte es bei der Titration (wie früher unter Zusatz von Chlornatrium und Methylorange) 16,2 ccm $^n/_{10}$ Salzsäure, entsprechend 43,76% HgO oder 94,8% $HgO \cdot Hg(CN)_2$. Die Fraktion II ist also nicht einheitlich, sondern es läßt sich durch einmaliges Umkrystallisieren fast reines Oxycyanid von äquimolekularer Zusammensetzung daraus isolieren.

Es wurde andererseits bei keinem der zahlreich angestellten Versuche ein basischeres Oxycyanid erhalten, als der Formel $HgO \cdot Hg(CN)_2$ entspricht, insbesondere konnte auch ein Oxycyanid von der Formel $3\,HgO \cdot Hg(CN)_2$, welches in der Literatur angeführt ist[1]), nicht erhalten werden. Es dürfte mithin als sicher zu betrachten sein, daß nur ein basisches Quecksilbercyanid existiert, welches äquimolekular zusammengesetzt ist, also die Formel $HgO \cdot Hg(CN)_2$ besitzt.

---

[1]) Siehe Beilstein, Handb. d. organ. Chemie 1893, I, 1416.

B. Darstellung des Quecksilberoxycyanids.

Wie schon erwähnt, ist es bis jetzt noch nicht gelungen, eine gegebene Cyanidmenge durch Kochen mit der berechneten Menge Oxyd vollständig in Oxycyanid überzuführen, vielmehr bleibt stets ein erheblicher Teil des Oxyds ungelöst und ein entsprechender Teil des Cyanids unverbunden. Um nun zu erfahren, ob unter allen Umständen die Reaktion nur teilweise verläuft, und um die Bedingungen kennen zu lernen, unter welchen man eine möglichst hohe Ausbeute an Oxycyanid erhält, wurde eine Reihe von Versuchen unter verschiedenen Verhältnissen ausgeführt, die im folgenden beschrieben sind.

1. Aufnahmefähigkeit einer Cyanidlösung an Oxyd in grofser Verdünnung.

a) In der Kälte.

Dieser Versuch wurde so angestellt, daß das entstehende Oxycyanid gelöst bleiben konnte, was wegen dessen Schwerlöslichkeit eine große Verdünnung nötig machte. Da die Löslichkeit des Oxycyanids 1,34 : 100 beträgt, wurde die Konzentration der Cyanidlösung so gewählt, daß bei der vollständigen Sättigung mit Oxyd eine 1%ige Lösung an Oxycyanid entstehen konnte; es wurden also, da das Oxycyanid aus 54% Cyanid und 46% Oxyd besteht, 2,70 g Quecksilbercyanid in Wasser gelöst, mit einer Paste von 5 g Quecksilberoxyd (frisch gefällt aus 6,25 g Chlorid und Auswaschen durch Dekantieren; etwa doppelter Ueberschuß an Oxyd) versetzt und zu 500 ccm aufgefüllt. Die Flüssigkeit wurde öfters geschüttelt, in längeren Zwischenräumen eine Probe abfiltriert und 10 ccm davon titriert. Schon nach 2 Tagen war bei gewöhnlicher Temperatur die Alkalinität konstant = 2,72 ccm für 10 ccm Lösung, entsprechend einem Gehalt von 0,6345% Oxycyanid = 63,45% der theoretisch möglichen Menge.

b) In der Hitze.

Um zu erfahren, ob diese Zahl die Grenze der Aufnahmefähigkeit bei dieser Verdünnung darstellte, wurde die Lösung erwärmt; zuerst während 4 Stunden auf dem Wasserbad, worauf das verdampfte Wasser durch Ergänzen der Gewichtsabnahme ersetzt wurde.

Eine filtrierte Probe verbrauchte nach dem Erkalten: 3,5 ccm $^n/_{10}$ Salzsäure für 10 ccm Flüssigkeit = 0,819% Gehalt der Lösung = 81,9% der theoretisch möglichen Menge.

Schließlich wurde noch 1 Stunde auf dem Drahtnetz gekocht und nach dem Erkalten wieder in gleicher Weise der Gehalt bestimmt.

10 ccm verbrauchten 3,70 ccm $^n/_{10}$ Säure = 0,866% Gehalt der Lösung, = 86,6% der theoretisch möglichen Menge.

2. Aufnahmefähigkeit bei größerer Konzentration.

40,5 g Cyan wurden mit 34,5 g Oxyd (aus 43,2 g Mercurichlorid) und 400 ccm Wasser eine Stunde gekocht, dann heiß filtriert und mit etwas kochendem Wasser nachgewaschen. Das gelöste Oxyd wurde aus dem Gewicht des beim Erkalten ausgeschiedenen Oxycyanides und der Alkalinität der Lösung berechnet.

Alkalinität der Lösung 10 ccm = 6,60 ccm $^n/_{10}$ Säure.
330 ccm Filtrat enthielten also = 2,35 g HgO
19,6 g ausgeschiedenes Oxycyanid = 9,04 „ „
Gesamtmenge des gelösten Oxyds = 11,39 g HgO = 33 % der Gesamtmenge.

Derselbe Versuch mit etwas abgeänderten Verhältnissen.

13,5 g Cyanid wurden mit 11,5 g Oxyd (aus 14,4 g Sublimat) und 500 ccm an Oxycyanid kaltgesättigter Mutterlauge 1 Stunde gekocht, abfiltriert und abgekühlt. Das auskrystallisierte Oxycyanid wurde getrocknet, es wog 14,05 g statt 25 g = 56,2 % der möglichen Menge.

3. Aufnahmefähigkeit einer kochend gesättigten Cyanidlösung.

13,5 g Cyanid wurden mit wenig Wasser übergossen, zum Sieden erhitzt und langsam soviel Wasser zugesetzt, bis alles Cyanid gelöst war; hierzu waren erforderlich 44 ccm Wasser; dazu wurde eine Paste von 11,5 g Oxyd (aus 14,4 g Chlorid) zugesetzt und 1 Stunde unter langsamem Einengen gekocht. Der Rückstand, der noch stark von Oxyd gefärbt war, wurde mit 420 ccm an Oxycyanid kaltgesättigter (Gehalt 5,94 g) Mutterlauge ausgekocht, filtriert und nach dem Erkalten die gebildete Oxycyanidmenge bestimmt. Die ausgeschiedenen Krystalle wogen nach dem Trocknen 15,8 g, die Zunahme des Filtrats an Oxycyanid 0,9 g, also waren 16,7 g Oxycyanid neugebildet worden statt 25 g, was einer Ausbeute von 66,8 % entspricht.

4. Aufnahmefähigkeit bei zur Lösung unzureichender Wassermenge.

Schließlich wurde ein Versuch unter Anlehnung an das bei der Herstellung von basischem Bleiacetat (Liquor Plumbi subacetici) übliche Verfahren ausgeführt. Bei diesem Präparat hat man die Beobachtung gemacht, daß das Bleioxyd am schnellsten gebunden wird, wenn man während des Erhitzens möglichst wenig Wasser zusetzt — es genügt hier schon das Krystallwasser des Bleizuckers —, und das zur Lösung nötige Wasser erst nach der Reaktion zusetzt, im Gegensatz zu der früheren Vorschrift, wo die gesamte erforderliche Wassermenge gleich von Anfang an zugesetzt wurde und die Bildung der Verbindung weit längere Zeit in Anspruch nahm. Es wurden also 13,5 g Cyanid

mit der berechneten Menge = 11,5 g gelbem Oxyd in einer Reibschale innig zerrieben, die Mischung in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit Wasser eben durchfeuchtet und unter mehrmaliger Ergänzung des verdampften Wassers während vier Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Der am Boden befindliche Teil der Mischung färbte sich fast sofort hellgelb und nach der angegebenen Reaktionszeit war die Mischung durch und durch in eine gleichförmig hellgelbe Masse verwandelt, in der sich augenscheinlich nur noch wenig unverändertes Oxyd wahrnehmen ließ. Der Kuchen wurde dann vorsichtig zerdrückt und mit 500 ccm Mutterlaugen ausgekocht, bis das Ungelöste seine körnige Beschaffenheit verloren hatte und nur noch feinverteiltes Oxyd vorhanden war. Dann wurde heiß filtriert und erkalten gelassen.

Das auskrystallisierte Oxycyanid wog 19,9 g, war also in einer Menge von rund 80% der Theorie erhalten worden.

Es ergibt sich aus den beschriebenen Versuchen folgendes: Lösungen von Cyanid in wechselnder Konzentration (4,4 bis 31% Cyanid) nehmen beim Kochen mit der berechneten Menge von Quecksilberoxyd nur 33 bis höchstens 67% desselben unter Bildung von aequimolekularem Oxycyanid auf (Versuch 2 und 3). Die Ausbeute läßt sich bis auf 80% steigern, wenn man nach Verfahren 4 mit möglichst wenig Wasser arbeitet, und da es bis jetzt nicht möglich erscheint, die ganze Menge Cyanid in einer Operation in die berechnete Menge von Oxycyanid überzuführen, würde sich dieses Verfahren am besten für die praktische Darstellung des reinen Oxycyanids in fester Form eignen. Eine noch etwas höhere Ausbeute (86,6%) wurde zwar nach dem unter 1 beschriebenen Versuch erhalten; wegen der hierbei anzuwendenden Verdünnung kann jedoch dieses Verfahren für die praktische Darstellung nicht in Betracht kommen.

C. Eigenschaften des Quecksilberoxycyanids.

Das Quecksilberoxycyanid, welches nun leicht erhalten und vermittelst unserer Titrationsmethode auf seine Reinheit geprüft werden konnte, ist ein weißes, aus feinen Krystallnadeln bestehendes Pulver, welches in ganz reiner Form ziemlich voluminös ist. Spuren von Verunreinigungen (Oxyd oder Cyanid) enthaltende Produkte, wie man sie meist erhält, bilden ein schweres, etwas gelbliches Krystallpulver. Beim Erhitzen bräunt es sich und verpufft dann stark unter Bildung eines voluminösen, grauen flockigen Rückstandes. In Wasser löst es sich langsam zu einer alkalisch reagierenden Flüssigkeit. Die Löslichkeit wurde in der Art ermittelt, daß 3 g reinstes

Oxycyanid mit 100 ccm Wasser in einer verschlossenen Flasche oft geschüttelt wurde, bis der Titer von 10 ccm der Lösung konstant blieb. Es wurden schließlich 5,75 ccm $^n/_{10}$ Salzsäure verbraucht, was einem Gehalt von 1,35 g in 100 ccm entspricht. Das Oxycyanid bildet sehr leicht übersättigte Lösungen und scheidet sich aus diesem Grund stets an der Gefäßwandung haftend aus. In heißem Wasser ist das Salz reichlicher löslich, man muß jedoch, um es unzersetzt in Lösung zu bringen, darauf achten, daß das am Boden liegende Salz durch Schütteln stets in Bewegung gehalten wird, da es sonst, selbst beim Erhitzen auf dem Wasserbade, am Boden überhitzt wird und sich unter Abscheidung gelben Oxyds zersetzt.

Zum Unterschied gegen das reaktionslose Cyanid gibt das Oxycyanid mit mehreren Reagentien Niederschläge. Die Reaktionen haben wir zum Vergleich mit 5%igen Lösungen von reinem Cyanid, reinem Oxycyanid und cyanidhaltigem Oxycyanid (Fraktion II) nebeneinander angestellt. Die Lösung des Oxycyanids schied beim Erkalten den größten Teil des Salzes wegen dessen Schwerlöslichkeit aus; zu den Versuchen diente daher die kaltgesättigte Lösung, welche etwa 1,3% davon enthält.

1. Jodkalium (5%ige Lösung).

Während Cyanid mit Jodkalium in jedem Verhältnis klar und farblos blieb, gab die Oxycyanidlösung (3 ccm) mit Jodkalium (0,5 ccm) langsam einen blaßroten Niederschlag von flimmernden Krystallblättchen, der von mehr (im g. 1,8 ccm) Jodkalium farblos gelöst wurde. Das cyanidhaltige Oxycyanid (3 ccm) gab mit wenig Jodkalium (0,5 ccm) eine rötliche Trübung, die von überschüssigem Jodkalium (im g. 2,2 ccm) zu einer gelbgefärbten Flüssigkeit gelöst wurden.

2. Jodkalium (5%ig) und **Ammoniak** (10%ig).

Mit Jodkalium versetztes Cyanid bleibt auch bei Ammoniakzusatz farblos und klar. Oxycyanid (3 ccm) mit überschüssigem Jodkalium (1,8 ccm) versetzt, gibt auf Zusatz von Ammoniak (1 ccm) langsam eine gelbe Flüssigkeit, die beim Erhitzen einen braunroten Niederschlag abscheidet. Unreines Oxycyanid (3 ccm), mit überschüssigem Jodkalium (2,2 ccm) zu einer gelben Flüssigkeit geklärt, wurde auf Zusatz von Ammoniak (1 ccm) tief gelb und schied beim Erhitzen einen braunroten Niederschlag ab.

3. Ammonchlorid (10%ig).

Cyanid gibt mit Chlorammon keinen Niederschlag. Oxycyanid (3 ccm) gibt mit Chlorammon (0,5 ccm) einen dicken weißen Niederschlag, der durch weiteren Zusatz (im g. 7,5 ccm) noch nicht ganz

gelöst wird. Auch cyanidhaltiges Oxycyanid (3 ccm) gab mit Chlorammon (0,5 ccm) einen weißen Niederschlag, der schon durch einen geringen weiteren Zusatz (im g. 3,0 ccm) klar gelöst wurde.

4. Ammonoxalat (5%ig).

Hier liegen die Verhältnisse ähnlich wie beim Chlorammon, Cyanid bleibt unverändert, Oxycyanid (3 ccm) gibt mit dem Reagens (0,5 ccm) einen starken weißen Niederschlag, der im Ueberschuß (im g. 3,7 ccm) klar gelöst wird. Auch das cyanidhaltige Oxycyanid (3 ccm) gab mit Ammonoxalat (0,5 ccm) einen starken weißen Niederschlag, der aber schon durch weitere 1,5 ccm gelöst wurde. Die mit überschüssigem Oxalat wieder geklärten Lösungen der Oxycyanide (nicht des Cyanids) geben mit Kaliumjodid rote Quecksilberjodidfällung. Diese Jodidfällung ist so zu erklären, daß beim Zusammentreffen der Ionen des Oxycyanids und des Oxalats das nur sehr wenig dissoziierte Quecksilberoxalat sich bildet, welches sich mit Kaliumjodid in normaler Weise umsetzt.

Die Reaktion würde also folgendermaßen vor sich gehen.

$$Hg(CN)_2Hg^{\cdot\cdot}\begin{matrix}OH'\\OH'\end{matrix} + \begin{matrix}NH_4\cdot COO''\\|\\NH_4\cdot COO\end{matrix} = Hg(CN)_2HgC_2O_4 + 2\,NH_4OH$$

und $Hg(CN)_2 \cdot HgC_2O_4 + 2\,KJ = HgJ_2 + Hg(CN)_2 + K_2C_2O_4$.

Diesen Reaktionsverlauf kann man sichtbar machen, wenn man statt Ammonoxalat neutrales Kaliumoxalat anwendet und etwas Phenolphthalein zusetzt. Beim Vermischen mit Oxycyanid wird letzteres durch das freiwerdende Aetzkali gerötet.

Genau derselbe Reaktionsverlauf findet statt zwischen Oxycyanid und Jodkalium; die erwähnten hellfarbigen Krystalle, die sich hierbei bilden, sind wahrscheinlich eine Doppelverbindung $Hg(CN)_2 \cdot HgJ_2$, welche sich nach folgender Reaktion bildet:

$$Hg(CN)_2 \cdot Hg^{\cdot\cdot}\begin{matrix}OH'\\OH'\end{matrix} + 2K^{\cdot}J' = Hg(CN)_2 \cdot HgJ_2 + 2K^{\cdot}OH'.$$

Da das Quecksilberjodid, bezw. die Doppelverbindung mit Cyanid praktisch nicht dissoziiert ist, ist diese Reaktion quantitativ. Auch hier kann man die Reaktion leicht aus folgendem Versuch erkennen. Versetzt man eine Quecksilberoxycyanidlösung mit Phenolphthalein und fügt etwas Jodkaliumlösung hinzu, so tritt sofort intensive Rotfärbung ein, veranlaßt durch das gebildete Kaliumhydroxyd. Diese Reaktion tritt übrigens, wie bekannt ist, auch ein, wenn man gelbes oder rotes Quecksilberoxyd mit einem Halogenalkali versetzt; es bilden sich die nur sehr wenig dissoziierten Quecksilberhalogenverbindungen und freies Aetzkali. Die erwähnte Reaktion mit Kaliumoxalat findet nur bei Oxycyanid,

nicht bei Quecksilberoxyd statt, und geht auch bei Oxycyanid nur teilweise vor sich, wie aus der nicht sehr starken Rötung des Phenolphthaleins zu ersehen ist. Es geht aus diesem Verhalten hervor, daß Quecksilberoxycyanid stärkere basische Eigenschaften hat, wie das Oxyd.

Weitere Reaktionen des Oxycyanids.

Ammoniak (10%) ruft in der Lösung des Oxycyanids eine gelblichweiße Trübung hervor, die durch Ueberschuß des Reagens nicht gelöst wird.

Tannin gibt mit viel Oxycyanid eine braungelbe Fällung.

Liq. Stanni chlorati fällt sofort grauschwarzes Quecksilber.

Vergleicht man diese Reaktionen mit früheren Angaben[1]), so ist zu ersehen, daß eine Gelbfärbung der Oxycyanidlösung bei Jodkaliumzusatz nur bei cyanidhaltigen Präparaten eintritt; es ist unserer Arbeit ferner zu entnehmen, daß sich 5%ige Lösungen von Oxycyanid wegen dessen Schwerlöslichkeit nicht herstellen lassen. Da die genannten Autoren zu den Reaktionen eine 5%ige Lösung empfehlen und die Gelbfärbung mit Jodkalium als charakteristisch ansehen, ist ersichtlich, daß sie stark mit Cyanid verunreinigte Präparate in Händen hatten. v. Pieverling bemerkt zu Wobbe's Versuchen, daß sie dieser wahrscheinlich mit Handelspräparaten angestellt habe, die aus Verbindungen $3\,HgO \cdot Hg(CN)_2$, $HgO \cdot Hg(CN)_2$ oder $2\,Hg(CN)_2 \cdot HgO$ beständen. Die von Pieverling benutzten Produkte hatten nach seinen Angaben „eine ganz bestimmte molekulare Zusammensetzung", über die er sich aber nicht näher äußert[2]).

Handelspräparate.

Was die Zusammensetzung der Handelspräparate betrifft, so enthalten dieselben nicht, wie v. Pieverling annimmt, die stark basische Verbindung $3\,HgO \cdot Hg(CN)_2$, sondern sie bestehen, wie schon Richard[3]) bemerkte, größtenteils aus freiem Cyanid. Wir geben nachstehend einige Analysen von Oxycyaniden der bedeutendsten Fabriken; außer der von uns beschriebenen Titration mit Säure wurde auch eine Cyanbestimmung ausgeführt nach der in neuester Zeit[4]) von E. Rupp veröffentlichten Methode. Wir können ihre Brauchbarkeit auch für

---

[1]) v. Pieverling, Pharm. Zentralhalle 39, 615; 40, 22. W. Wobbe, ibid. 39, 934.

[2]) Vgl. Referat im Chem. Zentralblatt 1899, I, 505.

[3]) Journ. Pharm. Chim. l. c.

[4]) Dieses Archiv 243, 468.

Oxycyanide bestätigen, obwohl wir sie zur Gehaltsbestimmung der letzteren für weniger geeignet halten wegen der geringen Differenzen im Cyangehalt (Cyanid 20,635%, Oxycyanid 11,1%); wir halten die viel genauere und in kürzester Zeit auszuführende acidimetrische Titration des Oxydgehaltes für ausreichend, da andere Verunreinigungen außer Cyanid wohl kaum in Frage kommen. Die Titrationsmethode nach E. Rupp lieferte uns bei Probebestimmungen mit reinen Substanzen folgende vorzügliche Resultate:

Quecksilbercyanid (rein): 0,1 g: Jodverbrauch = 15,95 ccm.
Cyan gefunden: 20,735%. Theorie: 20,635%.
Quecksilberoxycyanid (rein): 0,1 g: Jodverbrauch = 8,45 ccm.
Cyan gefunden: 10,985%. Theorie: 11,11%.

Analysen der Handelspräparate.

1. Präparat, bezogen von E. Merck in Darmstadt:

1 g verbrauchte 14,5 ccm $^n/_{10}$ Salzsäure, entsprechend 15,66% Oxyd oder 33,93% Oxycyanid[1]).

2. Präparat, bezogen von Gehe & Co. in Dresden:

0,5 g verbrauchten 5,3 ccm $^n/_{10}$ Salzsäure, entsprechend 11,45% Oxyd oder 24,8% Oxycyanid.

0,1 g verbrauchte 14,05 ccm $^n/_{10}$ Jod.

Cyan gefunden 18,26%, entsprechend 24,9% Oxycyanid und 75,1% freiem Cyanid.

3. Präparat, bezogen von C. A. F. Kahlbaum in Berlin.

0,5 g verbrauchten 2,9 ccm $^n/_{10}$ Salzsäure, entsprechend 6,26% Oxyd oder 13,57% Oxycyanid.

0,1 g verbrauchte 15,0 ccm $^n/_{10}$ Jod.

Cyan gefunden 19,5%, entsprechend 11,91% Oxycyanid und 88,08% freiem Cyanid.

Wir können also die Angaben Richard's bestätigen, daß die Handelspräparate zum großen Teil aus Cyanid bestehen, und daß der Oxydgehalt teilweise verschwindend klein ist. Wir haben ferner die Oxycyanidpastillen der Adlerapotheke in München untersucht, obwohl es nicht zweifelhaft war, daß auch das hier verwendete Oxycyanid stark mit Cyanid verunreinigt war, wie schon aus der Angabe hervorgeht, daß die Pastillen in Wasser leicht löslich seien. Die Pastillen wiegen 1,90—1,99 g und bestehen aus einer Mischung von Quecksilberoxycyanid und Natriumbikarbonat. Da die Analyse derselben Schwierigkeiten verursachte, sollen die betreffenden Versuche hier näher beschrieben werden. Eine Messung des Gesamtsäureverbrauchs ergab

[1]) Vergl. Anmerkung 1 auf S. 615.

122,6 ccm $^n/_{10}$ Salzsäure (Indikator Methylorange) für eine Pastille von 1,90 g, für 1,6126 g einer anderen Probe 103,9 ccm $^n/_{10}$ Salzsäure, im Mittel 64,5 ccm pro 1 g Pastille.

Um den durch das Quecksilberoxyd bedingten Säureverbrauch kennen zu lernen, versuchten wir das Bikarbonat durch Zusatz von Chlorbaryum auszufällen. 1,6126 g Pastille wurden in Wasser gelöst, mit Baryumchlorid versetzt und nach ½ stündigem Stehen abfiltriert; der ausgewaschene Baryumkarbonatniederschlag brauchte bei der Titration 46,9 ccm $^n/_{10}$ Säure, das Filtrat 57 ccm, was dem unmöglichen Gehalt von 82,7 % Oxycyanid pro 1 g Pastille entsprechen würde. Dieser Fehler rührt daher, daß das Filtrat noch viel gelöstes Baryumbikarbonat enthielt. Ein zweiter Versuch wurde daher so ausgeführt, daß die mit Chlorbaryum versetzte Lösung kurze Zeit zum Sieden erhitzt wurde. In diesem Fall brauchte der abfiltrierte und ausgewaschene Niederschlag aus 1,92 g Pastille = 124,8 ccm $^n/_{10}$ Säure, er enthielt also die ganze Basicität: es hatte sich in der Siedehitze das Chlorbaryum mit dem Quecksilberoxyd umgesetzt,

$$HgO + BaCl_2 + H_2O = HgCl_2 + Ba(OH)_2$$

und das Baryumhydroxyd wurde durch die Bikarbonatkohlensäure ebenfalls in Karbonat verwandelt und in den Niederschlag übergeführt. Eine getrennte Bestimmung der beiden basischen Bestandteile HgO und $NaHCO_3$ erwies sich also als unmöglich. Ferner wurde versucht, das Bikarbonat durch Entfernung der Quecksilberverbindungen mittels Glühen als Karbonat zu bestimmen, auch das erwies sich als unmöglich, da sich das Cyanid in der Glühhitze mit Natriumkarbonat umsetzt, es blieb eine geschmolzene Masse von Cyannatrium zurück. Schließlich gelang die Analyse auf folgendem Wege:

1. Bestimmung des Natriums als Sulfat.

0,8773 g Pastille hinterließen nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure nach der üblichen Methode = 0,3471 g Na_2SO_4.

1 g Pastille enthält also 0,4680 g Natriumbikarbonat.

2. Bestimmung des Cyanquecksilbers durch Titration nach E. Rupp.

0,2069 g Pastille wurden in 20 ccm warmem Wasser gelöst mit 5 ccm Liquor Kal. caust. und 25 ccm $^n/_{10}$ Jodlösung versetzt, 40 Minuten im Wasserbade erwärmt, dann abgekühlt, auf etwa 100 ccm verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Der Thiosulfatverbrauch betrug 10,9 ccm, also waren 14,1 ccm $^n/_{10}$ Jod zur Oxydation verbraucht worden, was $14{,}1 \cdot 0{,}0063 = 0{,}08883$ g Quecksilbercyanid entspricht. Auf 1 g Pastille umgerechnet beträgt der Gehalt an Quecksilber-

cyanid = 0,4293 g. Die Menge des Quecksilberoxyds wurde durch folgende Rechnung festgestellt.

1 g Pastille verbrauchte im Mittel 64,5 ccm $^n/_{10}$ Salzsäure
davon sind 0,468 g $NaHCO_3$, welche für sich 55,7 ccm $^n/_{10}$ Salzsäure erfordern.

Es bleiben also 8,8 ccm $^n/_{10}$ Säure pro 1 g Pastille für Quecksilberoxyd, was 0,0950 g entspricht.

Bei der Addition ergeben sich	Quecksilbercyanid .	0,4293	= 42,93%
	Quecksilberoxyd . .	0,0950	= 9,50„
	Natriumbikarbonat .	0,4680	= 46,80„
		0,9923 g	= 99,23%.

Die Differenz ist wahrscheinlich einem geringen Verlust bei der Natriumbestimmung zuzuschreiben.

Das Quecksilberoxyd läßt sich neben Bikarbonat auch direkt bestimmen, wenn man die Reaktion mit Jodkalium zu Hilfe nimmt, wobei die dem Quecksilberoxyd entsprechende Menge Kaliumhydroxyd entsteht (s. S. 609).

0,8468 g Pastille wurden in warmem Wasser gelöst, abgekühlt, mit Wasser verdünnt, 10 ccm Jodkaliumlösung (1 : 20) und Phenolphthalein zugesetzt und bis zum (fast) völligen Verschwinden der Rotfärbung mit $^n/_{10}$ Salzsäure titriert. Es wurden 6,90 ccm verbraucht, entsprechend einem Gehalt von 0,0880 g Quecksilberoxyd pro 1 g Pastille, was dem oben berechneten Wert nahe kommt.

Aus den gefundenen Werten läßt sich nun berechnen, daß das in den Pastillen enthaltene Quecksilberoxycyanid (= Summe von Oxyd + Cyanid) nur zu 39,27% aus wirklichem Oxycyanid und zu 60,73%, also weit über die Hälfte aus freiem Cyanid bestand.

Für die therapeutische Anwendung kann es natürlich nicht gleichgültig sein, ob reines Oxycyanid verwendet wird oder ein Produkt, welches nur wenige Prozente davon enthält, und es ergibt sich die dringende Notwendigkeit, die Zusammensetzung des verwendeten Oxycyanids analytisch zu kontrollieren, wozu vor allem die von uns erprobte Titration mit Salzsäure in Frage kommt; ferner wird eine Nachprüfung erforderlich sein, ob der Säureverbrauch allein durch das Quecksilberoxyd bedingt ist, oder ob fremde Zusätze zur Erhöhung der Basicität gemacht wurden, was nicht ganz ausgeschlossen sein dürfte. Hierzu würden Glühproben u. a. in Frage kommen.

Worin besteht nun der therapeutische Wert des Quecksilberoxycyanids?

Dem Quecksilberoxycyanid werden sehr kräftige antiseptische Wirkungen zugeschrieben, welche die des Sublimats um ein mehrfaches übertreffen sollen, ohne daß es dabei, wie dieses, ätzende Eigenschaften aufweist oder Metallinstrumente angreift. Wegen dieser Vorzüge

wird es neuerdings, wie wir erfahren haben, in Deutschland in sehr großem Maßstab auch für den Bedarf anderer Länder hergestellt. Die Angaben von dem starken Desinfektionsvermögen scheinen uns jedoch nicht genügend begründet zu sein, und wir schließen uns der Ansicht Richard's an, daß die dem Oxycyanid zugeschriebenen Eigenschaften alle dem Cyanid zukommen, da alle bisher zu Untersuchungen verwendeten Präparate zum größten Teil aus letzterem bestanden, wie wir durch den Vergleich der Reaktionen und der Löslichkeitsangaben nachgewiesen haben. Es sind uns leider die experimentellen Grundlagen, auf die sich die Angaben stützen, nicht bekannt geworden. Hauptsächlich veranlassen uns jedoch nachstehende, experimentell begründete Erwägungen, an den starken antiseptischen Eigenschaften des Oxycyanids zu zweifeln. Im allgemeinen steht die antiseptische Wirkung der Quecksilberverbindungen in direktem Zusammenhang mit der elektrolytischen Dissoziation derselben[1]), sie ist umso stärker, je mehr Quecksilberionen dieselben in gelöstem Zustand enthalten. Daher war das Quecksilberchlorid, als am stärksten dissoziiert, bisher das wirksamste Quecksilbersalz; ein Zusatz von Chlornatrium, wie er bei den Pastillen gemacht wird, um ihre Auflösung zu beschleunigen, drückt die Ionisation und die antiseptische Wirkung stark herab. Das Quecksilbercyanid hat nur sehr geringe antiseptische Eigenschaften, eine Folge seiner außerordentlich geringen Ionisation. Hat das Quecksilberoxycyanid die ihm zugeschriebenen starken antiseptischen Eigenschaften, so ist zu erwarten, daß es stärker ionisiert ist, wie das Cyanid und vielleicht sogar wie das Chlorid. Um diese außerordentlich wichtige Frage zu entscheiden, haben wir das elektrische Leitvermögen der drei Substanzen gemessen und dabei folgende Zahlen erhalten.

Quecksilberchlorid 1% Lösung . . .	Leitfähigkeit bei	25° K	$= 9{,}0 \cdot 10^{-5}$
Quecksilbercyanid 1% Lösung	„	25° K	$= 2{,}55 \cdot 10^{-5}$
Quecksilberoxycyanid (rein) 1% Lösung	„	25° K	$= 1{,}0 \cdot 10^{-5}$
Reines destilliertes Wasser	„	25° K	$= 0{,}66 \cdot 10^{-5}$

Daraus berechnet sich die molekulare Leitfähigkeit folgendermaßen, wobei die eingeklammerten Werte durch Abzug der Leitfähigkeit des Wassers erhalten sind[2]).

---

[1]) Eine ausführliche, sehr interessante experimentelle Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Dissoziation und antiseptischer Wirkung ist veröffentlicht von Paul und Krönig, Ztschr. f. physikal. Chem. 21, 423. Ein daselbst (S. 432) beschriebenes Oxycyanid von E. Merck enthielt bei einem Hg-Gehalt von 81,39% ebenfalls nur 33,2% wirkliches Oxycyanid.

[2]) Ley und Kiesel, Ber. d. D. chem. Ges. 32, 1357 fanden für Quecksilberchlorid $l_{32} = 2{,}18$, für Quecksilbercyanid $l_{32} = 0{,}18$ ohne Abzug der Leitfähigkeit des Wassers, für die sie den unmöglich geringen Wert $1 \cdot 3 \cdot 10^{-10}$ angeben.

Quecksilberchlorid 1% = 1 Molekül in 27100 ccm Wasser.
Molekularvolum = 27100.
μ = 2,44 (2,26).
Quecksilbercyanid 1%. v = 25200.
μ = 0,642 (0,476).
Quecksilberoxycyanid. v = 46800.
μ = 0,468 (0,159).

Diese Zahlen können nun wegen ihres von der Leitfähigkeit des reinen Wassers nur wenig abweichenden Wertes keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen, sie erlauben jedoch durch den Vergleich untereinander Schlüsse zu ziehen, und es ergab sich also das sehr auffallende und bemerkenswerte Resultat, daß reines Oxycyanid nicht, wie erwartet war, erheblich ionisiert ist, sondern außerordentlich schwach, noch erheblich weniger wie Cyanid. Es ist dies schon aus dem Grund sehr bemerkenswert, weil es trotz der geringen Dissoziation noch sehr reaktionsfähig ist, während man bei dem etwas stärker dissoziierten Quecksilbercyanid die fast vollständige Reaktionslosigkeit durch den außerordentlich geringen Grad der Ionisation erklärt. Nach der angeführten, für Quecksilberverbindungen im allgemeinen gültigen Regel, daß sie nach Maßgabe ihres Dissoziationsgrades desinfizieren, wäre das Quecksilberoxycyanid als Antiseptikum fast wertlos, indem es hierin noch von dem reinen Cyanid übertroffen würde. Es ist jedoch möglich, daß die Regel hier nicht zutrifft, wie sie auch bei Salzen anderer Metalle noch von anderen Faktoren, z. B. den spezifischen Eigenschaften des Salzes beeinflußt wird[1]). Es ergibt sich also bei der großen Verbreitung, die die Anwendung des Quecksilberoxycyanids neuerdings gefunden hat, die zwingende Notwendigkeit, die antiseptische Wirkung des reinen Oxycyanids direkt auf bakteriologischem Weg zu prüfen. Bestätigt sich hierbei die Vermutung, daß das Oxycyanid in seiner antiseptischen Wirkung vom Cyanid übertroffen wird, so ist weiter kein Grund, letzteres durch Oxycyanid zu ersetzen, da das Cyanid ebenfalls keine ätzenden und für Metallinstrumente schädlichen Eigenschaften besitzt.

Zusammengefaßt führte die Arbeit zu folgenden Resultaten:

1. Es gelingt auf keine Weise, Quecksilbercyanid durch Erhitzen mit der berechneten Menge von Quecksilberoxyd vollständig in Oxycyanid überzuführen.
2. Es existiert nur ein Quecksilberoxycyanid, dieses hat die Zusammensetzung $HgO \cdot Hg(CN)_2$.
3. Der Oxydgehalt eines Oxycyanids kann sehr scharf und schnell bestimmt werden, wenn man die wässerige Lösung

[1]) Paul und Krönig l. c.

unter Zusatz von Chlornatrium und Methylorange mit $^n/_{10}$ Salzsäure titriert.

4. Die Darstellung des Oxycyanids geschieht mit der höchsten Ausbeute durch Erhitzen einer innigen Mischung aus berechneten Mengen beider Bestandteile auf dem Wasserbad, Auskochen der Reaktionsmasse und Krystallisation.
5. Reines Oxycyanid gibt in wässeriger Lösung mit Jodkalium keine Gelbfärbung, sondern eine fast farblose Krystallabscheidung, die im Ueberschuß des Reagens farblos löslich ist.
6. Die im Handel befindlichen Oxycyanide bestehen ausnahmslos aus nur wenig basischem Quecksilbercyanid.
7. Da sich die in der Literatur angeführten Eigenschaften des Oxycyanids auf stark verunreinigte Präparate beziehen und die Leitfähigkeitsmessung eine kaum merkliche Dissoziation ergeben hat, ist die dem Oxycyanid nachgerühmte stark antiseptische Wirkung zweifelhaft und bedarf dringend einer experimentellen Nachprüfung.

Mit dieser Arbeit glauben wir die Eigenschaften des Quecksilberoxycyanids genügend erforscht zu haben und schließen unsererseits die Untersuchung dieses Körpers.

Karlsruhe, Laboratorium der Hildaapotheke.

Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Strassburg.

Ueber das Verhalten von pflanzlichen und tierischen Textilstoffen zu Metallsalzlösungen.

Von W. Schellens.

(Auszug aus einer Inaugural-Dissertation, Straßburg 1905.)

(Eingegangen den 17. X. 1905.)

Die Fähigkeit der pflanzlichen und tierischen Textilstoffe, chemische Verbindungen aus ihren Lösungen aufzunehmen, hat für die Technik ihre Bedeutung in dem Verhalten von Fasern gegenüber Farbstoffen, die je nach ihrer Beschaffenheit entweder direkt auf der Faser so fixiert werden, daß sie nicht mehr ausgewaschen werden können, oder in Verbindung mit den sogenannten Beizen auf der Faser befestigt werden müssen. Die Erklärungen für diese Vorgänge sind verschieden.

Eine chemische Verbindung zwischen der Faser und dem organischen Körper wurde früher nicht angenommen. Zacharias[1]) schreibt sie in erster Linie dem kolloidalen Charakter der Fasern zu. Hingegen ist z. B. der Uebergang der farblosen Farbbase des Rosanilins in Rot, der beim Eintauchen von tierischer Faser in ihre Lösung eintritt, ein Beweis für eine durch die chemische Natur der Faser bedingte Vereinigung der Faser mit der gleichzeitig veränderten bezw. oxydierten organischen Verbindung.

Einwirkung der Fasern auf Metallsalzlösungen.

Für die Beschaffenheit mancher medizinischer Verbandstoffe und für das Arbeiten im Laboratorium, sei es mit Lösungen von bestimmtem Gehalt an Metallsalzen oder Hydroxyden, sei es in Fällen wo es sich um die Ausführung von Farbreaktionen auf Papier handelt, oder endlich wenn sehr stark verdünnte Lösungen von Metallsalzen mit Hilfe der fixierenden Eigenschaften der Faser quantitativ bestimmt werden sollen, ist die weitere Fähigkeit der Fasern von Wichtigkeit daß sie auch Metallsalze und Hydroxyde aus ihren Lösungen aufnehmen. Hierbei treten ähnliche Verhältnisse zutage, wie bei den Farbstoffen, von denen viele von der Faser direkt absorbiert werden, andere aber sich indifferent verhalten. Bei dieser Einwirkung zwischen den Fasern und den Salzlösungen scheinen, wie sich aus den folgenden Versuchen ergeben wird, zwei Vorgänge neben einander zu verlaufen, die auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden müssen.

Kapillaritätswirkung der Fasern.

Die Konzentration von Metallsalzlösungen wird durch Berührung mit Faserstoffen verringert, dadurch, daß von der Faser ein Teil des gelösten Stoffes zurückbehalten wird. Läßt man die Lösungen in die Faser hinaufsteigen, so bleibt daher das Salz hinter dem Lösungsmittel zurück. Eingehende Versuche hat Schönbein[2]) hierüber schon in den 60er Jahren mit einer ganzen Reihe von Salzen gemacht. Mansier[3]) hat diese Vorgänge, veranlaßt durch ihre Wichtigkeit für das Arbeiten mit Normallösungen, u. a. mit Hilfe von $^1/_{10}$ Normal-Natron- und -Kalilauge untersucht, von denen er ermittelt hat, um wieviel sie an Gehalt schon durch einfaches Filtrieren einbüßen. Ferner hat er festgestellt, daß Papier auf manche Salzlösungen, wie z. B. Natriumchlorid ohne Einfluß ist. Die von ihm besprochene „zersetzende“ Wirkung der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 39, 468 (1902).
[2]) Goppelsroeder, Kapillaranalyse 37 ff.
[3]) Journal de Pharmacie 60 u. 116 (1902).

Faser bezieht sich lediglich auf die durch Absorption bedingte physikalische Erscheinung, daß der gelöste Körper von dem Lösungsmittel getrennt wird; diese verschiedenen Vorgänge schreibt er den kapillaren Kräften der Faser zu. Aus den äußerst zahlreichen von Goppelsroeder[1]) mitgeteilten Versuchen über Kapillaritätswirkungen geht nun hervor, daß kapillare Kräfte anorganische normale Salze, auch bei Einwirkung verschiedener Kapillarmedien und bei verschiedenen Temperaturen, nicht in Säure und Base zu zerlegen vermögen.

Fixierungswirkungen der Fasern.

Andererseits wird aber in sehr vielen Fällen durch die Behandlung einer Faser mit einem Metallsalz ein Teil der Base in der Weise fixiert, daß sie ohne Anwendung chemischer Agentien selbst durch Kochen mit Wasser nicht mehr von der Faser zu trennen ist. Die quantitativen Verhältnisse, unter denen das Zurückhalten der Metalle durch verschiedene Fasern und aus verschiedenen Lösungen sich vollzieht, sind nun außerordentlich verschieden und lassen, mit Berücksichtigung der chemischen Beschaffenheit der angewandten Fasern und der Lösungen einen Schluß auf die Natur dieser Einwirkung ziehen.

Zur Ermittelung dieser quantitativen Beziehungen ließ ich durchweg je 1 g der Faser mit 50 ccm der einzelnen Salzlösungen mehrere Tage lang bei Zimmertemperatur in verschlossenen Kölbchen in Berührung und befreite dann die Faser durch Auswaschen und Auskochen mit Wasser wieder so vollständig von der anhaftenden Lösung, daß in dem Waschwasser nicht mehr die geringste Reaktion auf die Säure oder Base des angewandten Salzes wahrzunehmen war. Die zahlreichen von Prof. Schaer mitgeteilten Versuche[2]) „Ueber physikalische und chemische Veränderungen der Eisenoxydsalze in ihren Lösungen", veranlaßten mich zunächst Versuche mit verschieden starken wässerigen und alkoholischen Eisenchloridlösungen anzustellen, um daraus zu ersehen, ob und inwieweit die Mengen des von den einzelnen Fasern aus den verschiedenen Lösungen fixierten Eisens mit der Konzentration der Lösungen, der Intensität ihrer Färbungen oder dem Grade ihrer Dissoziation in Einklang gebracht werden können.

Ich verwandte vier verschiedene Lösungen von normalem Eisenchlorid, zwei wässerige und zwei alkoholische, mit einem Gehalte von 1 % bezw. 0,1 % Fe und behandelte damit Baumwollfaser, Filtrierpapier, Fruchthaare von *Eriodendron anfractuosum*, Jute, tierische Wolle und verschiedene Sorten von Seide. Bei sämtlichen Bestimmungen des

[1]) Goppelsroeder, Kapillaranalyse 114.
[2]) Archiv der Pharm. 257 ff. (1901).

fixierten Eisens verbrannte ich die Faser nach dem Auswaschen, um Verluste zu vermeiden, zunächst im geschlossenen, dann im halbbedeckten Tiegel, löste den Rückstand in etwas Salzsäure und bestimmte das darin enthaltene Fe titrimetrisch.

Bestimmung der aus den Eisenchloridlösungen fixierten Mengen von Eisen.

I. Aus den wässerigen Lösungen.

Zur Untersuchung des Fixierungsvermögens der Baumwollfaser verwandte ich chemisch reine Watte, die ebenso wie die Faser des reinen Filtrierpapiers zum weitaus größten Teil aus Cellulose besteht. Die mit der 1%igen Eisenchloridlösung behandelte Watte war nach der Entfernung des physikalisch anhaftenden Eisenchlorids völlig ungefärbt, ergab aber nach dem Veraschen noch einen Gehalt von **0,112 Fe**. Der Uebersichtlichkeit halber sollen alle Angaben über die Mengen an fixiertem Metall in Prozenten, bezogen auf das Gewicht der Faser gemacht werden.

Genau die gleiche Menge wie aus der 1%igen Lösung hatte die Watte aus der 0,1%igen aufgenommen. Dies kann als Folge, der bei diesen schwachen Konzentrationen mit der Verdünnung immer mehr fortschreitenden hydrolytischen Dissoziation angesehen werden, die auch die verhältnismäßig viel stärkere Färbung der verdünnteren Lösung bedingt.

Das Fixierungsvermögen des Filtrierpapiers betrug für die
1%ige Lösung 0,229 % und für die
0,1 „ „ 0,123 „ an metallischem Eisen,
also für die letztere immerhin mehr als die Hälfte der aus der zehnmal konzentrierteren Lösung fixierten Menge.

Die Wolle von *Eriodendron anfractuosum* geht nicht wie die Baumwolle von den Samen, sondern von der inneren Fruchtwand aus und ist daher den Geweben der Frucht zuzuzählen. Chemisch unterscheidet sie sich von ihr dadurch, daß ihre Zellwände schwach verholzt sind; Kupferoxydammoniak verändert sie fast gar nicht[1]). Dies ließ, soweit die chemische Beschaffenheit der Faser für das Fixierungsvermögen in Betracht kommt, ein von den vorhergehenden Resultaten abweichendes erwarten. Ich fand, daß die Faser
aus der 1%igen Lösung 1,008 % und
„ „ 0,1 „ „ 0,56 „ Fe aufgenommen hatte.

Da das der Holzsubstanz eingelagerte Lignin bedeutend reaktionsfähiger ist, als die Zellulose, mag durch die Verholzung der Zellwände

[1]) Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreiches II.

das größere Fixierungsvermögen der Eriodendronwolle wenigstens zum Teil bedingt sein.

Die Bastfasern mehrerer indischer Corchorusarten die technisch viel verwendete Jute, zeichnet sich durch die sehr stark fortgeschrittene Verholzung ihrer Zellen aus, die auch die auffallende Sprödigkeit der Faser bedingt. Die Mengen des aus den beiden Lösungen aufgenommenen Fe betrugen 0,56 und 0,14%; also trotz des größeren Gehaltes an verholzter Substanz weniger als bei der nur schwach verholzten Eriodendronwolle. Es mag daher auch die physikalische Struktur der Faser auf die Mengenverhältnisse der fixierten Substanzen von Einfluß sein, besonders da die Eriodendronhaare durch ihren ungleich lockereren Bau bei Anwendung gleicher Gewichtsmengen der Lösung eine bedeutend größere Oberfläche bieten als die Jutefaser.

Von der für die Technik wichtigen Fasern animalischen Ursprungs untersuchte ich zwei Sorten von Seide, Rohseide und gelbe japanische, sogenannte Organsin, und Wolle. Als Fixierungsvermögen ergab sich sowohl für die beiden Sorten von Seide, als auch für die beiden an Konzentration um das 10 fache verschiedene Lösungen fast genau das gleiche Resultat.

Die Rohseide fixierte aus der 1%igen Lösung 0,672%; ebenso aus der 0,1%igen. Die japanische Seide fixierte aus der 1%igen Lösung 0,672%, und 0,616% aus der 0,1%igen.

Die Wolle kochte ich vor der Behandlung mit den Lösungen mit Wasser aus, um den darin löslichen Teil des Wollschweißes zu entfernen und entfettete sie dann durch Behandlung mit Petroläther im Soxhlet'schen Perforator. Die fixierten Mengen Eisen betrugen

für die 1 %ige Lösung 0,84% und
„ „ 0,1 „ „ 0,36 „.

Beim Zusammenfassen der einzelnen Resultate zeigt sich, daß in allen Fällen relativ mehr aus der verdünnten Lösung fixiert wird als aus der konzentrierten, was mit der weiter fortgeschrittenen Dissoziation der ersteren zusammenzuhängen scheint; doch ist die relative Zunahme der aus der verdünnten Lösung von den einzelnen Fasern fixierten Mengen gegenüber den aus der konzentrierten aufgenommenen keine gleichmäßige.

II. Aus den alkoholischen Lösungen.

Die alkoholischen $FeCl_3$-Lösungen sind bekanntlich bedeutend intensiver gefärbt als die wässerigen gleicher Konzentration. Sie sind aber so gut wie gar nicht dissoziiert und da nicht dissoziiertes $FeCl_3$ rein gelb ist, die Farbe der alkoholischen Chloridlösungen dagegen eher rot als gelb erscheint, so kann die intensivere Farbe nur durch eine

stärker fortgeschrittene, durch das Lösungsmittel hervorgebrachte Hydrolyse bedingt sein. Die genau wie bei den wässerigen Lösungen vorgenommenen Bestimmungen ergaben mir folgende Werte. Es werden aus den alkoholischen Lösungen an metallischem Eisen fixiert:

durch	Watte	aus	der	1 %igen	Lösung	sowie	aus	der	0,1 %igen	0,22	%
„	Papier	„	„	1 „	„	0,56 %;	„	„	0,1 „	0,28	„
„	Eriodendron .	„	„	1 „	„	1,56 „	„	„	0,1 „	0,952	„
„	Jute	„	„	1 „	„	0,78 „	„	„	0,1 „	0,392	„
„	Seide	„	„	1 „	„	1,23 „	„	„	0,1 „	0,616	„
„	Wolle	„	„	1 „	„	2,27 „	„	„	0,1 „	1,06	„

Das Fixierungsvermögen der Fasern ist also durch die Anwendung des Alkohols als Lösungsmittel bedeutend gesteigert, was nach der angeführten Erwägung als Folge der Hydrolyse und der durch sie bedingten größeren Lockerung des Moleküls $FeCl_3$ angesehen werden muß.

Bestimmung der aus der Eisenacetatlösung fixierten Mengen von Eisen.

Bei weitem stärker hydrolysiert und gefärbt als die vorangegangenen sind entsprechend starke Lösungen von Eisenacetat. Die Farbstärke verhält sich in den Konzentrationen 0,1—10% derartig, daß eine Acetatlösung dieselbe Färbung aufweist, wie eine 10 mal stärkere Chloridlösung[1]). Als Fixierungsvermögen der untersuchten Fasern gegenüber einer 1% Fe enthaltenden Lösung des offizinellen Liquor Ferri subac. erhielt ich folgende Resultate:

für Watte 0,39%; Papier 0,41%; Eriodendron 0,78 %;
Jute 0,78 „; Seide 1,26 „; Wolle 0,448 „.

Im allgemeinen ist also gegenüber der wässerigen Lösung eine bedeutende Zunahme an fixiertem Metall eingetreten, doch nicht im Verhältnis der erwähnten 10 fach stärkeren Färbung, und die Werte sind nicht höher als die aus den alkoholischen Chloridlösungen gefundenen. Auffallend ist das für Wolle gefundene Resultat, das dem in allen anderen Fällen hohen Fixierungsvermögen der Faser nicht entspricht.

Fixierungsvermögen der reinen Zellulose.

Zur Untersuchung, inwieweit die Struktur der Baumwollfaser auf ihr Fixierungsvermögen von Einfluß ist, behandelte ich reine Zellulose mit je einer 1%igen wässerigen und alkoholischen $FeCl_3$-Lösung und mit der Acetatlösung in gleicher Weise wie die Watte. Diese drei Proben ergaben die gleichen Mengen an fixiertem Fe wie die entsprechenden Proben Watte, sodaß also in diesen Fällen die Struktur der Faser als einflußlos betrachtet werden muß.

---

[1]) Schaer, Archiv der Pharm. 257 ff. (1901).

Fixierungsvermögen der aus ihrer Lösung ausgefällten Seide.

Wesentlich anders verhielten sich drei Proben ausgefällter Seide. Die erhaltenen Werte waren bedeutend kleiner als die für die Faser gefundenen und betrugen

für die wässerige Eisenchloridlösung mit 1% Fe 0,24 %
„ „ alkoholische „ „ 1 „ „ 0,672 „
„ „ Acetatlösung „ 1 „ „ 0,78 „.

Doch können diese Versuche, da die Substanz der Seide durch das Lösen oder Ausfällen eine chemische Veränderung erlitten haben mag, hier nicht als entscheidend für den Einfluß der Struktur der Faser auf ihr Fixierungsvermögen angesehen werden.

Einwirkung der Fasern auf verschiedene Quecksilbersalze.

Die Veränderung, die Sublimatwatte schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit erleidet, ist von Vignon[1]) eingehend untersucht worden. Zur Feststellung des Fixierungsvermögens der einzelnen Fasern gegenüber den Quecksilbersalzlösungen wandte ich wieder 1% Hg enthaltende Lösungen an. Die Bestimmung des durch Watte und Papier fixierten Metalls führte ich nach dem vollkommenen Auswaschen der Fasern nach der von Frerichs[2]) zur Bestimmung des Sublimatgehaltes in Verbandstoffen angegebenen Methode jodometrisch aus. Für beide Fasern erhielt ich 0,2% an fixiertem Hg.

Dieselbe Bestimmungsmethode ließ sich auf die nicht aus reiner Zellulose bestehenden Fasern, wegen der Einwirkung der Jodlösung auf dieselben nicht anwenden. Auch die theoretisch richtig erscheinende Annahme, daß sich die Menge des fixierten Metalls aus der Abnahme der Konzentration der angewandten Lösung nach der Berührung mit der Faser berechnen ließ, erwies sich als irrig. Die Erklärung hierfür wird sich später ergeben. Aus der Abnahme der Konzentration der Lösung erhielt ich nämlich durch Rechnung für Eriodendron ein Fixierungsvermögen von 5,11%, während ich aus der zur Kontrolle nach der Zerstörung der Faser vorgenommenen Bestimmung des auf ihr fixierten Hg nur 1,2% fand. Diese in gleicher Weise auch für die anderen Fasern beobachtete Tatsache deutet auf die eingangs erwähnte doppelte Einwirkung der Fasern auf die Salzlösungen hin. Es scheint, daß sich dabei zwischen „Absorptionsvermögen“ einerseits und einem „Fixierungsvermögen“ andererseits unterscheiden läßt. Beide zusammen bewirken die beobachtete Abnahme der Konzentration der Lösungen,

[1]) Journ. de Pharm. 28, 13. Action du coton sur le sublimé.
[2]) Apoth.-Ztg. 834 (1902).

doch nur ein Teil des aus der Lösung aufgenommenen Körpers ist auf der Faser wirklich gebunden, fixiert, während der größere Teil ihr nur mechanisch anhaftet und daher auch ohne Anwendung chemischer Agentien wieder davon getrennt werden kann.

Für die anderen Fasern berechnete ich in der gleichen Weise aus der Abnahme der Konzentration der Lösungen einerseits und aus der Bestimmung des fixierten Metalls andererseits folgende Werte für das Gesamtabsorptionsvermögen und das Fixierungsvermögen:

	Absorptionsvermögen:	Fixierungsvermögen:
für Jute	4,77%	1,69%
„ Seide	6,04 „	1,90 „
„ Wolle	18,25 „	5,89 „.

Im Vergleich zu den aus der wässerigen 1%igen $FeCl_3$-Lösung fixierten Mengen von Metall fällt es auf, daß alle Fasern aus der Sublimatlösung zum Teil sogar bedeutend mehr fixieren. Erwähnt sei, daß ich in den eben besprochenen Fällen, ebensowenig wie bei den Eisenlösungen in den ausgewaschenen Fasern noch Chlor nachweisen konnte.

Das Verhalten der Fasern gegenüber Quecksilbercyanidlösung.

Das aus der analytischen Chemie bekannte eigentümliche Verhalten des Quecksilbercyanids legte es nahe, zu untersuchen, wie sich seine Lösung gegenüber den Fasern verhielte. Die wieder mit einer 1% Hg enthaltenden Lösung vorgenommenen Versuche ergaben als Absorptionsvermögen

für Watte und Papier . .	1,25%
„ Eriodendron	3,14 „
„ Jute	3,0 „
„ Seide	3,5 „
„ Wolle	5,05 „.

Als Fixierungsvermögen ergab sich nur für Wolle eine bestimmbare Menge von 0,5%. Die besondere Beschaffenheit der Cyanidlösung, die überhaupt kein meßbares Leitvermögen mehr besitzt, zeigt sich also hier in ganz auffallender Weise.

Das Verhalten der Fasern gegenüber Quecksilberacetatlösung.

Um einen weiteren Beleg zu haben für den Einfluß des Dissoziationsgrades der Lösungen, sowie der Natur der angewandten Metalle auf die Intensität der Einwirkung zwischen den Fasern und den Lösungen, untersuchte ich noch die normal dissoziierte Acetatlösung. Für eine 1% Hg enthaltende Lösung fand ich folgende Werte:

	als Absorptionsvermögen:	als Fixierungsvermögen:
für Watte . . .	9,0%	1,5%
„ Papier . . .	7,0 „	1,5 „
„ Eriodendron .	14,5 „	6,5 „
„ Jute	12,0 „	5,2 „
„ Seide	17,5 „	9,8 „
„ Wolle . . .	20,5 „	12,3 „.

Die Resultate sind demnach, wie nach einem Vergleich der für die Sublimatlösung einerseits und die wässerige Eisenchloridlösung andererseits gefundenen Zahlen auch zu erwarten war, bei weitem die höchsten, die sich bisher ergeben haben.

Einwirkung der Fasern auf Bleinitratlösung.

Die Fähigkeit der Baumwolle, Bleisalze aus ihren Lösungen aufzunehmen und auf sich zu binden, ist so intensiv, daß Frerichs[1]) auf dieselbe einen quantitativen Nachweis des Bleies gründen konnte. Die Aufnahmefähigkeit der Fasern von komplizierterer chemischer Beschaffenheit ist entsprechend den Versuchen mit den anderen Lösungen durchweg intensiver. Ich verwandte eine 1% Pb enthaltende Nitratlösung und bestimmte wieder die durch die Einwirkung der Faser hervorgebrachte Abnahme der Konzentration und die nach dem Auswaschen zurückbleibenden Mengen an Metall. Die Bestimmungen führte ich nach der Titriermethode von Rupp[2]) aus und erhielt folgende Werte:

	als Absorptionsvermögen:	als Fixierungsvermögen:
für Watte . . .	3,1%	—
„ Papier . . .	2,2 „	—
„ Eriodendron .	2,9 „	2,2 %
„ Seide	5,6 „	2,9 „
„ Wolle . . .	7,5 „	3,25 „.

Die Baumwolle und die Papierfaser konnten durch das Auswaschen so vollständig von dem anhaftenden Salz befreit werden, daß sich beim Behandeln mit H_2S-Wasser nur noch eine schwache Bräunung zeigte, aber keine bestimmbare Abscheidung von Schwefelblei eintrat.

Einwirkung der Fasern auf Kaliumdichromatlösung.

Die bekannte Eigenschaft der Chromsäure, sich mit Seide und Wolle zu verbinden, Baumwolle dagegen ungefärbt zu lassen, ließ es interessant erscheinen, auch hierüber einige quantitative Untersuchungen zu machen. Aus einer 1% CrO_3 enthaltenden Kaliumdichromatlösung wurden folgende Mengen von CrO_3 aufgenommen.

[1]) Apoth.-Ztg. 884 (1902).
[2]) Archiv der Pharm. 435 ff. (1903).

von Eriodendron .	0,43%	von Jute . . .	0,53%
„ Seide . . .	0,20„	„ Wolle . . .	0,62„.

An einer zweiten Probe von Seide konnte ich nachweisen, daß kein Kalium aufgenommen wird, daß also hier wie bei den Metallsalzen eine Trennung in Säure und Base stattfindet, mit dem Unterschiede, daß in diesem Fall die Säure sich mit der Faser verbindet. Eine zweite Probe Wolle ließ ferner erkennen, daß die Säure durch die Base reduziert wird und als Chromoxyd auf ihr gebunden ist, was ebenfalls ein Beweis für die eingetretene Spaltung des Salzes ist. Irgend eine Färbung der ausgewaschenen Fasern war hier ebenso wenig wie in allen vorhergehenden Fällen zu bemerken.

Die aus den Versuchen hervorgegangene Abhängigkeit der Intensität des Fixierungsvermögens von dem Dissoziationsgrad der Lösung und der Natur des Salzes, resp. des Metalles, sowie der Umstand, daß selbst in dem Falle, wo die Wolle die immerhin beträchtliche Menge von 12% Hg aus der Acetatlösung aufgenommen hatte, nicht die geringste Färbung der Faser wahrzunehmen war, sprechen dafür, daß die Bindung der fixierten Bestandteile nicht etwa rein physikalischer, sondern chemischer Natur sein muß.

Einwirkung der $^1/_{10}$ N.-Jodlösung auf die Fasern.

Wie bei Bestimmung des von den Fasern fixierten Quecksilbers erwähnt wurde, ist Jodlösung nur auf die aus reiner Zellulose bestehenden Fasern ohne Einwirkung. Die anderen nehmen davon, ganz wie von den Metallen, verschiedene Mengen in sich auf. Diese Vorgänge erwiesen sich als den bisher beobachteten völlig analog. Das aufgenommene Jod ist wie die fixierten Metallbasen, nach dem Auflösen der Faser nicht mehr mit allen Reaktionen nachweisbar. Aus der Lösung der Wolle in Natronlauge wird z. B. nur mit salpetriger Säure das Jod wieder so weit in Freiheit gesetzt, daß es sich nachweisen läßt. Ferner wurde ebenso wie bei den Metallsalzen die Konzentration der angewandten Jodlösung um ein bedeutendes mehr verringert, als sich nach dem Auswaschen der Faser als fixiert erwies. Wenn ich in der die Faser mit der Jodlösung enthaltenden Flasche das nicht aufgenommene Jod zurücktitrierte, wurden nach 5—10 Minuten wiederholt neue Mengen Jod frei und die Flüssigkeit wieder gebläut. Erst das endgültig auf der Faser zurückbleibende Jod war fixiert und daher auch nicht mehr durch Auswaschen zu entfernen. Hierin liegt nun auch die Erklärung für die Tatsache, daß sich die von der Faser fixierten Mengen von Metall resp. Jod nicht einfach durch die Bestimmung der Abnahme der Konzentration der Lösungen nach Ein-

wirkung der Fasern ermitteln ließen. Es scheint zwischen der Konzentration der Lösung, die mit der Faser in Berührung ist, und dem von der Faser absorbierten Teil des gelösten Körpers eine Art von Gleichgewichtszustand zu herrschen, der es bedingt, daß bestimmte Mengen des gelösten Stoffes, die sich der Bestimmung entziehen und auch tatsächlich von der Faser absorbiert sind, solange die Lösung unverdünnt bleibt, sich von der Faser trennen und wieder in Lösung gehen, sobald die Konzentration des gelösten Stoffes in der Flüssigkeit herabgesetzt und schließlich gleich Null wird, wie es durch das Auswaschen oder durch die Bindung des freien Jods durch Natriumthiosulfat geschieht. Die Bestimmung der Aufnahmefähigkeit der einzelnen Fasern für Jod hat ergeben

für Eriodendron .	1,52%	für Jute	2,16%
„ Seide	4,19 „	„ Wolle . . .	7,62 „.

Einwirkung der Fasern auf Kaliumnitratlösung.

Schon Schoenbein[1]) hat ermittelt, daß die verschiedensten organischen Körper auf die Alkalinitrat- und Nitritlösungen durch einfache Berührung dieselbe reduzierende Wirkung auszuüben vermögen, wie einzelne Metalle, z. B. Eisen und Zink. Ich ließ nun die von mir benutzten Fasern, um ihre Wirkungen in diesem Sinne zu untersuchen, auf 0,001, 0,01 und 0,1 % NO_3 enthaltende KNO_3-Lösungen 8—14 Tage lang einwirken. Es ergab sich, daß alle Fasern die Lösungen reduzieren, wenn auch verschieden schnell und in sehr verschiedenen quantitativen Verhältnissen. Das Reduktionsvermögen verhält sich im allgemeinen wie die Reaktionsfähigkeit gegenüber den Metallsalzlösungen. Die längste Zeit bis zum Auftreten nachweisbarer Spuren von HNO_2 erfordert die Papierfaser, dann folgen Eriodendron und Jute und bei weitem am stärksten ist die Einwirkung der Seide und Wolle. Am schnellsten wurde die 0,01%ige Lösung reduziert, durch Wolle und Seide sogar schon nach einem Tage. In der 0,1%igen Lösung reduzierte die Seide 48,13% und die Wolle 56,1% des vorhandenen Nitrates zu Nitrit. In der 0,01%igen Lösung vermochten sie schon nach 8 Tagen alles Nitrat soweit zu reduzieren, daß auch nicht die geringste Spur von Salpeter- oder salpetriger Säure mehr nachzuweisen war. Die die Seide enthaltende Lösung hatte dabei alkalische Reaktion angenommen, nicht dagegen die andere Probe mit der Wolle.

[1]) Ueber die Umwandlung der Nitrate in Nitrite durch Konferven und andere organische Gebilde. Basl. Verh. V, 15. Zeitschr. f. Biologie III, 334.

Mitteilungen aus dem pharmazeutischen Institut der Universität Strassburg i. E.

Beiträge zur Kenntnis einiger ausländischen Fette und Oele.

Von August Schroeder.

(Auszug aus einer Inaugural-Dissertation, Straßburg 1905.)

(Eingegangen den 28. X. 1905.)

Erst in den letzten Jahren ist es gelungen durch eine Reihe von quantitativen Reaktionen, den sogenannten Konstanten und Variabelen der Fette und Oele, deren allgemeine Zusammensetzung sowohl, wie auch ihre Reinheit und Brauchbarkeit zu den verschiedenen Zwecken festzulegen, ohne eine vollständige wissenschaftliche Untersuchung vorzunehmen. Zu gleicher Zeit erleichtert die Ermittelung dieser Zahlenwerte die eigentliche Untersuchung, indem sie uns manche der oft äußerst umständlichen und wenig zufriedenstellenden älteren Methoden zur Trennung und Identifizierung der einzelnen Bestandteile eines Fettkörpers erspart.

Durch Herrn Prof. Dr. Schaer ist es mir ermöglicht worden einige wenig untersuchte Fette und Oele einer Nachprüfung zu unterziehen, und habe ich mich bemüht das Bekannte an Hand der erwähnten neueren Methoden zu ergänzen und zu vervollständigen.

Allgemeiner Teil.

Bei meiner Arbeit lag die Notwendigkeit vor eine Anzahl Operationen bei der Untersuchung der einzelnen Fette häufig zu wiederholen, und halte ich es deshalb für angebracht, in einem allgemeinen Teile der Arbeit eine Beschreibung dieser Methoden vorauszuschicken, um dann bei den speziellen Fällen auf dieselben zurückweisen zu können. Auch bei den schon erwähnten quantitativen Reaktionen sind die angegebenen Methoden vielfach verändert und verbessert worden, weshalb mir auch hier ein kurzer Hinweis nötig erscheint.

Die Bestimmung der Verseifungszahl geschah in der von Benedict-Ulzer[1]) angegebenen Weise. An Stelle von Phenolphthalein wurde bei den Oelen von Strychnos Nux vomica und Polygala Senega der von de Negri und Fabri empfohlene Indikator Alkaliblau 6B angewendet,

[1]) Benedict-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten 1903, S. 173.

der es gestattete, selbst in den sehr tief gefärbten Seifenlösungen dieser beiden Oele einen Farbenumschlag zu beobachten.

Die Jodzahlen bestimmte ich nach dem von A. Panchaud[1]) angegebenen Verfahren. Ich erhielt nach demselben recht gut übereinstimmende Resultate, außerdem nahmen die Bestimmungen weit weniger Zeit in Anspruch, als dies bei der von Hübl'schen Methode der Fall ist.

Die Menge der in einem Fette vorhandenen flüchtigen Fettsäuren wurde nach der Methode festgelegt, wie sie Reichert-Wollny[2]) angibt; die Prozente der aus einem Fette erhältlichen Menge an wasserunlöslichen Fettsäuren und unverseifbaren Substanzen nach der von Hehner[3]) ursprünglich veröffentlichten Vorschrift.

Die bis jetzt angeführten Methoden ergeben Werte, die bei den einzelnen Fetten konstant, höchstens kleinen Schwankungen unterworfen sind, insofern dieselben Fette und Oele verschiedene Provenienz haben können, oder auch zu verschiedenen Zeiten aus der Pflanze oder dem Tiere gewonnen worden sind. Anders ist dies bei den nun anzuführenden Zahlenwerten, den sogenannten Variabelen.

So ist die Säurezahl abhängig von dem Alter, dem Zustande der Reinheit und der schon stattgehabten Hydrolyse. Nach Swoboda[4]) wurde als Lösungsmittel eine Mischung von einem Teil absoluten Alkohols mit zwei Teilen Amylalkohol verwendet.

Zur Bestimmung der Glyzerinausbeute eines Fettes sind in neuerer Zeit fast ausschließlich indirekte Methoden vorgeschlagen worden. Ich habe einige Versuche nach dem Benedict-Cantor'schen Acetinverfahren[5]) angestellt, doch niedrigere Resultate erhalten, als nach einer erst seit kurzer Zeit bekannten direkten Bestimmungsmethode von A. Shukoff u. P. Schestakoff[6]), die zu gleicher Zeit ziemlich reines Glyzerin liefert. In allen Fetten und Oelen kommen in geringen Mengen unverseifbare Substanzen vor, die bei den vegetabilischen Fetten zum größten Teile aus Phytosterin, meist mit Harzen vermischt, bestehen. Zur Auffindung und Bestimmung dieser Substanzen diente mir die von A. Bömer[7]) angegebene Vorschrift.

Ein Maß für die vorhandenen Mengen an hydroxylierten Fettsäuren in einem Fette soll die von Benedict-Ulzer[8]) eingeführte Acetylzahl geben. Die später angeführten Zahlen sind nach den Angaben von Lewkowitsch[9]) gefunden, der zwischen wahren und scheinbaren Acetyl-

[1]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm., Jahrg. 17, S. 113.
[2]) Analyst 1900, S. 309.
[3]) Ztschr. f. analyt. Chem. 1877, S. 145.
[4]) Chem.-Ztg. 1900, S. 285.
[5]) Ztschr. f. angew. Chem. 1888, S. 460.
[6]) Ztschr. f. angew. Chem. 1905, S. 294.
[7]) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898, S. 38.
[8]) Monatsh. f. Chem. VIII, S. 40.
[9]) Lewkowitsch, Technologie und Analyse der Oele, Fette und Wachse Bd. 1, S. 292.

zahlen unterscheidet. Nach ihm nehmen nicht allein Fettsäuren mit Hydroxylgruppen die Acetylgruppe auf, sondern auch gesättigte Fettsäuren und etwa frei vorhandenes Glyzerin, sodaß selbst der von ihm als wahre Acetylzahl bezeichnete Wert kein absoluter Beweis für die Gegenwart hydroxylierter Fettsäuren und die vorhandene Menge derselben ist.

Die eigentliche qualitative Untersuchung meiner Fette erstreckte sich weiter auf eine Zerlegung derselben in freie Fettsäuren, Glyzerin und unverseifbare Substanzen; Trennung der freien Fettsäuren in gesättigte und ungesättigte und Identifizierung der isolierten Bestandteile. Auch hier sei der Gang angegeben, nach welchem gearbeitet wurde.

Zur Zerlegung der auf verschiedene Art aus den Pflanzenteilen gewonnenen Fette und Oele in ihre nächsten Bestandteile, nämlich in Fettsäuren und Glyzerin wurde nach dem von Issel de Schepper und Geitel vorgeschriebenen Verfahren gearbeitet. Je nach der mir zu Gebote stehenden Menge Fett wurde mehr oder weniger desselben zu dieser Untersuchung verwendet, doch stets folgendes Verhältnis eingehalten: 1 Teil Fett wurde mit 2 Teilen Kalilauge vom spez. Gewichte 1,4 und 2 Teilen Alkohol in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade unter beständigem Umrühren erhitzt bis vollständige Verseifung eingetreten war. Die Seife wurde nun in 50 Teilen heißen Wassers gelöst und unter Ersetzung des verdampfenden Wassers bis zur völligen Verjagung des noch vorhandenen Alkohols erhitzt. Die Zerlegung der Seife erfolgte durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und weiteres Erhitzen, bis die Fettsäure als eine klare, durchsichtige Schicht, frei von festen nicht geschmolzenen Teilchen auf der sauren wässerigen Flüssigkeit schwamm. Diese letztere wurde mittelst eines Hebers abgezogen und die Fettsäuren mit heißem Wasser so lange gewaschen, als im Waschwasser saure Reaktion zu konstatieren war. Die in der Schale zurückgebliebenen Fettsäuren wurden durch ein trockenes Faltenfilter im Heißwassertrichter filtriert. Die unverseifbaren Bestandteile blieben hier zum großen Teil auf dem Filter zurück, da sie in der Regel einen weit höheren Schmelzpunkt besitzen als die Fettsäuren. Die abgezogene saure Flüssigkeit und die Waschwässer wurden vereinigt; sie enthielten das Glyzerin und die etwa vorhandenen wasserlöslichen Fettsäuren. Letztere wurden durch Destillation vom Glyzerin getrennt und dieses nach der Neutralisation der zurückbleibenden Flüssigkeit und dem Eindampfen derselben aus dem Rückstande mit Aetheralkohol ausgezogen und als solches identifiziert.

Die Anwesenheit ungesättigter Säuren in den isolierten wasserunlöslichen Fettsäuren ergab sich bei der Bestimmung der Jodzahl. War eine solche vorhanden, so lieferte sie zu gleicher Zeit auch ein Maß für die in den unlöslichen Säuren enthaltene Menge an ungesättigten Säuren.

Zur Trennung der gesättigten Fettsäuren von den ungesättigten benützte ich das von K. Farnsteiner[1]) vorgeschlagene Verfahren. Seine Methode beruht auf der Eigenschaft des Benzols bei mäßiger Wärme sowohl die Bleisalze der gesättigten als auch der ungesättigten Fettsäuren aufzulösen, bei

[1]) Ztschr. f. Unters d. Nahr.- u. Genußm. 1898, S. 390.

einer Abkühlung auf ca. 8—12° dieser Lösung die Bleisalze der gesättigten Fettsäuren so gut wie vollständig wieder abzuscheiden. Die weitere Trennung der gesättigten Fettsäuren geschah nach Heintz[1]) durch deren fraktionierte Fällung. Zur Bestimmung der Oelsäure wurde die Jodzahl und die Analyse des Baryumsalzes herangezogen.

Bei den gesättigten Fettsäuren hatte ich vor Benutzung der Heintzschen Methode die von Ferie[2]) angegebene Weise der Trennung durch die Lithiumsalze anzuwenden versucht, damit aber andere Resultate erhalten, wie der Verfasser. Inzwischen hat Farnsteiner[3]) diese Arbeit eingehender beleuchtet.

Spezieller Teil.

Fett aus den Samen von „Lepidadenia Wightiana Nees".

Tangkalakfett.

Der Baum selbst trägt verschiedene Namen. In älteren Werken wird er meist als Litsaea sebifera Bl., Cylicodaphne sebifera Bl., oder Tetranthera calophylla Miq. angeführt. Seine eigentliche Heimat ist Java, doch findet man ihn auch auf den benachbarten Inseln.

Die ganzen Früchte dieses Baumes wurden von van Gorkom[4]) zuerst untersucht, und darin ein Fett gefunden, dessen Bestandteile er als Laurin und Olein erkannte. Oudemans hat diese Untersuchungen wiederholt und Greshoff[5]) schließlich hat einige Bestimmungen über den Fettgehalt sowohl des Fruchtfleisches als auch der Samen der indischen Spezies ausgeführt.

Zur Verarbeitung standen mir 495 g einer aus Buitenzorg dem hiesigen pharmazeutischen Institut zugeschickten Originalprobe zur Verfügung.

Zur Gewinnung des Fettes wurden die Samen fein zerstoßen und im Soxhlet'schen Extraktionsapparat mit Petroläther, der durch vorherige Destillation von seinen höher als 80° siedenden Bestandteilen befreit war, vollständig erschöpft. Das Fett wurde aus dieser Lösung durch Abdestillieren des Extraktionsmittels im Vakuum rein erhalten und zwar ergaben sich aus 495 g Samen 250 g Fett, also 51%. In geschmolzenem Zustande wurde das Fett durch einen Heißwassertrichter filtriert, und erschien so schwach gelblich gefärbt, erstarrte aber beim Erkalten bei ca. 27° zu einer spröden, fast weißen Masse, indem es in nadelförmigen Büscheln ausschoß. Geruch und Geschmack sind nicht

[1]) W. Heintz, Annal. d. Chem. u. Pharm. 80, S. 299; 92, S. 291; 84, S. 299; 88, S. 298.

[2]) Arch. d. Pharm. 1903, S. 545.

[3]) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1904, Heft 2, S. 129.

[4]) Nat. Tijdschr. v. Nederl. Indie XVIII, 410, Jahrgang 1858.

[5]) Nuttige Indische Planten von Dr. M. Greshoff, 1894.

charakteristisch. Der Schmelzpunkt des Fettes liegt bei 46,2°. Das spez. Gewicht wurde bei 41° zu 0,8734 bestimmt.

Die Löslichkeit des Fettes in den gewöhnlichen Fettlösungsmitteln ist eine ziemlich große. Bei 20° löst sich 1 g Fett in der gleichen Menge Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Xylol und Aether. Von Benzol ist die anderthalbfache Menge nötig. An Aceton beansprucht das Fett die zehnfache, an absolutem Alkohol die 15 fache Menge seines Gewichtes. Bei niedriger Temperatur sinken die Löslichkeitsverhältnisse. So sind bei ca. 4° die 5 fachen Mengen der angeführten Lösungsmittel notwendig um 1 g Fett in Lösung zu bringen.

Die Zahlenwerte der Konstanten und Variabelen, die nun zunächst vermittelt wurden sind die folgenden:

Bestimmungen	Verseifungszahl	Jodzahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Hehnerzahl	Säurezahl I	Säurezahl II	Glyzerin	Unverseifbares
I.	268,8	2,27	1,47	76,7	3,3	8,8	13,03%	1,44%
II.	266,8	2,28	1,47	75,4	3,4	8,83	—	—
III.	269,1	2,28	—	—	—	—	—	—
Mittel	268,2	2,277	1,47	76,05	3,35	8,815	—	—

Aus diesen Bestimmungen ging hervor, daß eine beträchtliche Menge niederer Fettsäuren vorhanden war, ungesättigte Säuren aber fast vollständig fehlten. Die Reichert-Meißl'sche Zahl, ebenso die Hehnerzahl ließen auf wasserlösliche Fettsäuren schließen. Die Säurezahlen sind zu verschiedener Zeit bestimmt und zeigen den Fortschritt der Hydrolyse. Der aus absolutem Alkohol abgeschiedene Teil des Unverseifbaren gab Phytosterinreaktionen.

Bei den Versuchen über die Löslichkeitsverhältnisse hatte sich ergeben, daß Alkohol in der Wärme wohl recht reichlich Fett aufnahm, welches sich beim Abkühlen jedoch zum weitaus größten Teile in krystallinischer Form wieder abschied. Dieses Verhalten gestattete eine Trennung des Fettes in eine gelbe, dickliche Masse, die selbst in der Winterkälte nicht erstarrte, und den schon erwähnten weißen, krystallinischen Anteil. Schon nach dem Verhalten des Schmelzpunktes dieses letzteren konnte auf die Einheitlichkeit der Substanz geschlossen werden. Nach mehrfachem Umkrystallisieren blieb derselbe bei 46,8° konstant; der in der Mutterlauge verbliebene Rest zeigte nur eine geringe Abweichung von ca. 0,8° bei der Bestimmung seines Schmelzpunktes.

Nun erfolgte die Darstellung der freien Säuren, deren Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 43,3° lag. Von dieser Säure wurden nun nach dem Verfahren der fraktionierten Fällung mit

10% iger Baryumacetatlösung von Heintz zwei Fraktionen dargestellt, deren Baryumgehalt sowohl, wie auch die zur Sättigung der wiedergewonnenen freien Säure notwendige Menge Kaliumhydroxyd bestimmt wurden.

1. 1,9196 g Ba-Salz ergaben 0,82 $BaSO_4$ = 0,4825 Ba = 25,13% Ba
2. 2,3995 „ „ „ 1,03 „ = 0,6106 „ = 25,44 „ „

$(C_{12}H_{23}O_2)_2$ Ba = 25,66% Ba.

1. 0,4372 g Säure erford. 21,80 ccm $^1/_{10}$ N.-KOH = 0,1223 g KOH = 16,3 % K
2. 0,5646 „ „ „ 27,9 „ $^1/_{10}$ „ „ = 0,1576 „ „ = 16,41 „ „

$(C_{12}H_{23}O_2)K$ = 16,42% K.

Diese Zahlen sprechen dafür, daß die auf dem weißen Anteil des Fettes gewonnene Säure vom Schmp. 43,3° Laurinsäure ist.

Aus dem zweiten Bestandteil des Fettes von dickflüssiger Konsistenz und gelber Farbe erhielt ich zunächst eine flüssige Fettsäure, die jedoch die Neigung zeigte butterartig zu erstarren. Die Jodzahl von 68,65 deutete auf Spuren einer gesättigten Säure hin, welche nach dem Farnsteiner'schen Verfahren abgetrennt wurde. Nun lag die Jodzahl bei 82,4, also nahe der theoretisch berechneten Jodzahl der Oelsäure. In dem hierauf dargestellten Baryumsalz der Säure wurde der Baryumgehalt bestimmt:

0,1055 g Ba-Salz lieferten 0,0353 g $BaSO_4$ = 0,0207 Ba = 19,6% Ba

$(C_{18}H_{33}O_2)_2$Ba = 19,59% Ba.

Auch das Eintreten der zum Schluß angestellten Elaidinprobe zeigte deutlich an, daß nur Oelsäure vorlag. Aus den gefundenen Zahlen würde sich folgende quantitative Zusammensetzung des Fettes ergeben: 1,44% unverseifbare Substanzen, 2,6% Olein, 95,96% Laurin. Berechnen wir die vorhandene Menge freier Fettsäuren als Oelsäure, so ergaben sich 1,67% freie Fettsäuren, welche den Triglyceriden beigemengt sind.

Oel aus den Samen von „Strychnos Nux vomica".

Wie es scheint, sind eingehendere Untersuchungen des neben den Alkaloiden in den Strychnossamen enthaltenen Oeles nicht angestellt worden. Nachdem die vorliegende Arbeit bereits abgeschlossen und in Druck gegeben war, haben die Herren F. Harvey und S. M. Wilkie in dem Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 1905, S. 718 die verschiedenen Zahlenwerte veröffentlicht. Die bestehenden kleinen Unterschiede mit meinen Angaben erklären sich aus dem höheren Prozentgehalt meines Fettes an unverseifbarer Substanz und flüssigen Fettsäuren.

Die ersten Angaben über das Vorhandensein des Oeles fallen in das 17. Jahrhundert[1]) zurück. Im Laufe verschiedener Untersuchungen der Strychnossamen fiel der Fettgehalt derselben auf, und so erwähnen ihn Rese[2]), Desportes[3]), Braconnot[4]), Caventou und Pelletier[5]) und Bullock[6]). F. Meyer[7]) verdanken wir eine Untersuchung des Oeles. Er fand als Bestandteile desselben eine Reihe flüchtiger Säuren, ferner Oelsäure und Palmitinsäure neben einer 76,87% Kohlenstoff enthaltenden Säure. Die Angabe Flückiger's[8]), nach der die radial gestellten Zellen der inneren Samenschale Fettklümpchen enthalten, während im Endosperm des Samens Oeltropfen zu sehen sind, konnte ich gelegentlich der Darstellung des Oeles bestätigen. Bei der Extraktion des Endosperms nämlich ergab sich ein weit flüssigeres Oel, als bei der Extraktion der Epidermis.

Zur eigentlichen Untersuchung wurden bei Gehe & Co. 5 kg Strychnossamen mit Aether extrahiert und hieraus 210 g = 4,2% Oel erhalten. Dasselbe war von tiefgrüner Farbe, fluoreszierte stark und schmeckte äußerst bitter; bei gewöhnlicher Temperatur waren feste Glyceride ausgeschieden, erst bei 28° trat vollständiges Schmelzen derselben ein. Das spezifische Gewicht betrug bei 20° ermittelt 0,8826. Die Löslichkeitsverhältnisse des Oeles lagen normal.

Als Werte für die Konstanten und Variabelen des Oeles fand ich folgende:

Bestimmungen	Verseifungszahl	Jodzahl	Reichert-Meißl'sche Zahl	Hehnerzahl	Säurezahl I	Säurezahl II	Acetylzahl	Glyzerin	Unverseifbare Substanzen
I.	159	64,2	1,76	94,86	27,4	69,2	42,23	8,67%	16,93%
II.	160,29	64,2	1,71	—	—	—	—	—	—
III.	—	—	1,67	—	—	—	—	—	—

Die auffallend niedere Verseifungszahl des Oeles erklärte sich durch den hohen Gehalt an unverseifbarer Substanz; der Unterschied der beiden Säurezahlen zeigte den Fortschritt der Hydrolyse im Laufe einiger Wochen. Die unverseifbare Substanz bestand auch hier aus

[1]) Hamburger Magazin, Bd. IV, S. 203.
[2]) Trommsdorff's Journ. d. Pharm., Bd. II, Teil 1, S. 104, Jahrg. 1795.
[3]) Trommsdorff's Journ. d. Pharm., Bd. XVIII, Teil 2, S. 261, Jahrg. 1809.
[4]) Trommsdorff's Journ. d. Pharm., Bd. XXII, Teil 1, S. 188, Jahrg. 1813.
[5]) Trommsdorff's Neues Journ. d. Pharm., Bd. III, Teil 2, S. 224, Jahrg. 1819.
[6]) American Journal of Pharmacy 1874, S. 405.
[7]) Jahresberichte der Chemie 1875, S. 856.
[8]) Flückiger's Pharmakognosie.

Phytosterin neben einer kolophoniumähnlichen Masse. Quantitativ wurden schließlich 3,18% Strychnin und Brucin nachgewiesen, Igasursäure ließ sich nicht auffinden. Nach Entfernung der Alkaloide ergab sich für das Oel eine Verseifungszahl von 166,2 und eine Jodzahl von 69,4.

Nun wurde der größte Teil des Fettes in bekannter Art verseift und die wasserunlöslichen Säuren gewonnen. Die flüchtigen Fettsäuren wurden aus der bei der Verseifung zurückbleibenden Flüssigkeit abdestilliert, das Destillat neutralisiert, stark eingeengt, und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure ca. 0,24 g an flüchtigen Fettsäuren mit Aether ausgeschüttelt. Sie stellten nach dem vorsichtigen Abdunsten des Aethers eine gelbliche, dünne Flüssigkeit dar, aus der sich nach kurzer Zeit Blättchen und Körnchen abschieden. Vorherrschend war der Geruch der Buttersäure. Die kleine Menge erlaubte nicht, fraktionierte Trennungen nach Liebig[1]) oder Erlenmeyer und Hell[2]) vorzunehmen.

Nur unvollständig gelang die Identifizierung der Säuren nach den von Behrens[3]) angegebenen mikrochemischen Reaktionen. Deutlich erkennbar waren nur die rankenähnlichen Gebilde des Silberbutyrates und die aus kleinen Nadeln zusammengesetzten Büschel des Merkurobutyrates. Für die Gegenwart der Caprinsäure sprach die zum Teil feste Konsistenz der Säuren, weiter aber auch die Blättchen (von caprinsaurem Calcium), welche sich aus der mit Kalkwasser neutralisierten Säurelösung erhalten ließen.

Die gewonnenen wasserunlöslichen Fettsäuren hatten eine Neutralisationszahl von 194,59 mit einem mittleren Molekulargewicht von 288, ferner eine Jodzahl von 74,3, der wiederum ein Oelsäuregehalt von 82,48% der wasserunlöslichen Säuren entspricht.

Von den beiden nach Farnsteiner getrennten Anteilen der wasserunlöslichen Säuren untersuchte ich zunächst den ungesättigten. Schon die Jodzahl, welche bei 83,8 lag, zeigte Oelsäure an. Einen weiteren Beweis lieferte neben der Analyse des Baryumsalzes auch die Ueberführung der vorliegenden Säure in Elaidinsäure, die vollkommen gelang.

1. 2,5518 g Ba-Salz lieferten 0,8364 g $BaSO_4$ = 0,4923 Ba = 19,29% Ba.
2. 1,1624 „ „ „ 0,3878 „ „ = 0,2282 „ = 19,63 „ „

Hiernach hatte die Säure im Mittel ein Molekulargewicht von 285,1. Die gesättigten Säuren stellten einen weißlich-grauen Kuchen dar. Ihr Schmelzpunkt lag bei 65°. Das aus der Neutralisationszahl

---

[1]) Annalen für Chemie u. Pharmazie 71, S. 335.
[2]) Annalen für Chemie u. Pharmazie 160, S. 296.
[3]) H. Behrens, Anleitung zur mikrochem. Analyse. Heft IV, S .21.

berechnete Molekulargewicht betrug im Mittel 291,25. Nach Heintz wurden diese Säuren mit alkoholischer Magnesiumacetatlösung fraktioniert und aus den erhaltenen fünf Fraktionen die freien Säuren wieder dargestellt. Die Schmelzpunkte dieser Fraktionen lagen folgendermaßen: 1. Fraktion: bei 67,5°. 2. Fraktion: bei 65°. 3. Fraktion: bei 59°. 4. Fraktion: bei 55°. 5. Fraktion: bei 50,2°. Da die erste Fraktion sehr klein war, wurde sie mit der zweiten vereinigt und wiederholt umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt stieg bis auf 74,2°. Zur Neutralisation verlangte diese Säurefraktion 18,21% KOH. Arachinsäure nun verlangt 18,24%. Die Resultate weisen darauf hin, daß hier Arachinsäure vorlag.

Weiter wurden die dritte, vierte und fünfte Fraktion vereinigt und umkrystallisiert. Schon beim Abkühlen schied sich ein geringer Teil Arachinsäure ab; der Schmelzpunkt der Hauptmenge blieb nach mehreren Krystallisationen bei 62° konstant, also nahe dem Schmelzpunkt der Palmitinsäure. Zur Neutralisation verlangte diese Säure 21,77% KOH. Palmitinsäure erfordert 21,91%. Die nun noch erfolgte Analyse des Ba-Salzes ergab einen Baryumgehalt von 20,89%. $(C_{16}H_{31}O_2)_2Ba$ enthält 21,17% Ba. Diese Resultate stimmen mit den für Palmitinsäure berechneten gut überein. Fassen wir die gefundenen Resultate zusammen, so würde sich folgende Zusammensetzung für Strychnosöl berechnen lassen: 16,93% unverseifbare Bestandteile, 8,6% feste Glyceride, 74,47% Olein; darin sind enthalten die geringen Mengen der flüchtigen Fettsäuren nebst 13,79% freier Fettsäuren, auf freie Oelsäure umgerechnet.

Oel aus den Samen von „Hevea brasiliensis Müller".

Bei der großen Bedeutung des Kautschuks für die heutige Industrie lag es nahe, auch das Samenöl des wichtigsten Kautschukbaumes: „Hevea brasiliensis Müller" zu einer Untersuchung heranzuziehen.

Dr. P. van Romburgh[1]) berichtet über das Vorkommen von Aceton und Blausäure neben 28,5% eines gelben Oeles. Lewkowitsch[2]) gibt den Prozentgehalt an Oel der Samenkerne zu 42,3% an, die Jodzahl liegt nach seinen Angaben bei 128,3, die Verseifungszahl bei 206,1.

Die aus Para erhaltenen Samen wurden in einem Vorversuche mit Petroläther erschöpft und 27,5% eines klaren, hellgelben Oeles erhalten. Bei Gehe & Co. wurde nun die Hauptmenge der Samen mit Aether ausgezogen und 24,32% eines Oeles gewonnen, dem Aussehen

[1]) Dr. P. van Romburgh, Caoutchuc en Getah-Pertja, 1900, Batavia.,

[2]) Lewkowitsch, Technologie und Analyse der Oele, Fette u. Wachse Bd. II, S. 68.

nach verschieden von dem von mir dargestellten. Seine Farbe war tiefgrün, die Konsistenz dickflüssig, indem sich schon bei 15° eine krystallinische Ausscheidung bemerkbar machte. Beim Erwärmen auf ca. 26° verflüssigte sich das Oel vollständig, schied aber bei ca. 21° schon wieder ein festes Glycerid ab. Spezifisches Gewicht bei 20° 0,9293. In Chloroform, Aether, Xylol, Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff zeigte das Oel sehr große Löslichkeit, weniger zur Lösung geeignet waren Aceton und Alkohol.

Die Ermittelung der Konstanten und Variabelen ergab folgendes:

Verseifungszahl	Jodzahl des mit Petroläther extrahierten Oeles	Jodzahl des mit Aether extrahierten Oeles	Reichert-Meißl'sche Zahl	Hehnerzahl	Säurezahl	Acetylzahl	Glyzerin	Unverseifbare Bestandteile
198,23	127,9	117,49	—	95,06	57,4	27,9	9,49%	0,705%
198,07	127,6	117,76	—	—	—	—	—	—

Gelegentlich der Darstellung der wasserunlöslichen Säuren konnte die Abwesenheit flüchtiger Säuren nochmals bestätigt werden. Die wasserunlöslichen Fettsäuren selbst erstarrten bei 15° zu einer butterähnlichen Masse; sie hatten ein mittleres Molekulargewicht von 293,3 und eine Jodzahl von 127,29. Diese Säuren wurden nun weiter in gesättigte und ungesättigte zerlegt, die letzteren jedoch, da die Jodzahl auf höher ungesättigte Säuren als Oelsäure hingewiesen hatte, sofort nach einem ebenfalls von Farnsteiner vorgeschlagenen Verfahren getrennt. Baryumoleat ist nämlich in Benzol, dem ca. 5% 95%igen Alkohols zugesetzt sind, bei niedriger Temperatur verhältnismäßig unlöslich, während die Baryumsalze der weniger gesättigten Säuren leicht aufgelöst bleiben. Baryumoleat wurde bei dieser Trennung nicht erhalten. Das Baryumsalz der höher ungesättigten Säure hinterblieb als eine rotbraune durchsichtig gelatinöse Masse, welche den verschiedensten Versuchen, das Salz zur Krystallisation zu bringen, hartnäckigen Widerstand entgegensetzte. Zur Analyse am besten geeignet schien von allen Salzen dieser Säure das Calciumsalz, doch auch dieses war so hygroskopisch, daß dessen Analyse übereinstimmende Resultate nicht gab. Die nun bestimmte Neutralisationszahl von 169,2 und die Jodzahl von 113,3 lassen einen Schluß auf eine Gruppe von Säuren oder gar eine bestimmte Säure nicht zu. — Ehe ich bei den Bleisalzen der gesättigten Fettsäuren zu einer Zersetzung derselben schritt, bestimmte ich ihren Bleigehalt und berechnete hiernach ihr mittleres Molekulargewicht. Hierzu benutzte ich das von Rupp[1]) veröffentlichte Verfahren zur titrimetrischen Bestimmung verschiedener Metalle. In

[1]) Archiv der Pharmazie 1903, S. 435.

meinem Falle wurde das Bleisalz in Benzol bei mäßiger Wärme gelöst und nach einem geringen Wasserzusatz durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure am Rückflußkühler zerlegt. Die wässerige Schicht wurde nun im Scheidetrichter abgetrennt, die Benzollösung, welche die Fettsäure enthielt, noch mehrmals mit Wasser nachgewaschen und die wässerigen Bleinitratlösungen vereinigt. Nach Zusatz von 1 g Natriumacetat wurde mit genau titrierter Kaliumjodatlösung das Blei als Bleijodat ausgefällt und nach ½ stündigem Absitzenlassen im Goochtiegel abfiltriert. Nun wurde das nicht verbrauchte Kaliumjodat von neuem titrimetrisch bestimmt.

Als Mittel zweier in dieser Art ausgeführter Bestimmungen ergab sich als mittleres Molekulargewicht ein solches von 263,35. Da dieses Molekulargewicht zwischen demjenigen der Palmitin- und Stearinsäure liegt, wurde nun ein größerer Teil des fettsauren Bleies zersetzt und die freie Säure aus Alkohol umkrystallisiert. Der zuerst ausgefallene Teil, dessen Schmelzpunkt bei 68,5° lag, war zu einer weiteren Molekulargewichtsbestimmung zu gering, immerhin geben obenerwähntes Molekulargewicht und der gefundene Schmelzpunkt die Berechtigung zur Annahme, daß Stearinsäure vorlag.

Die nun aus der Mutterlauge erhaltenen Fraktionen zwei und drei, zeigten Schmelzpunkte von 63° bez. 56°. Die erste Fraktion enthielt anscheinend noch Spuren von Stearinsäure, die zweite jedoch, welche auch in größerer Menge vorhanden war, hatte nach dreimaligem Umkrystallisieren einen Schmelzpunkt von 61,3°. In dem nun aus dieser Fraktion dargestellten Baryumsalze wurde der Ba-Gehalt nach Rupp bestimmt und hiernach ein Molekulargewicht von 256,7 für diese Säure berechnet. Schmelzpunkt und Molekulargewicht stimmen mit dem der Palmitinsäure überein.

Oel aus der Wurzel von „Polygala Senega L.“.

Nur wenig hat man sich bisher mit dem fetten Oele der Senegawurzel beschäftigt. Flückiger[1]) fand 8,68% eines braunen Oeles, welches nach seinen Versuchen zum größten Teile aus freien Fettsäuren mit Spuren von Essig- und Baldriansäure bestand. Reuter[2]) gründet eine Wertbestimmungsmethode der Droge auf deren Gehalt an Salicylsäure-Methylester. Als Höchstgehalt an fettem Oel findet er in den besten Sorten 6,7 %. Sitz des Oeles in der Wurzel sind die ziemlich dickwandigen tangential gestreckten Parenchymzellen, welche unter der bräunlichen Korkschicht liegen, doch führen auch die Parenchymzellen des Bastteiles Oel.

[1]) Flückiger's Pharmakognosie.

[2]) L. Reuter, Archiv der Pharmazie 1889, 27, S. 309.

Aus 10 kg Wurzel waren bei Gehe & Co. 455 g Oel also 4,55 % gewonnen worden. Das Oel war von tief dunkelbrauner Farbe, dickflüssig, doch nicht erstarrend, von mildem Geschmack und mit einem schwach ranzigen Geruch behaftet. In Aether, Chloroform, Benzol, Aceton und Schwefelkohlenstoff war es leicht löslich, schwieriger lösten Alkohol und Xylol, Petroläther schließlich ließ einen Teil desselben vollständig ungelöst. Sein spezifisches Gewicht betrug bei 18° 0,9616.

Die Werte der Konstanten und Variabelen sind die folgenden:

Verseifungszahl	Jodzahl mit Unverseifbarem	Jodzahl ohne Unverseifbares	Reichert-Meißl'sche Zahl	Hehnerzahl	Säurezahl	Acetylzahl	Glyzerin	Unverseifbare Substanzen
193,51	82,05	78,61	6,43	85,8	37,9	44,46	8,3 %	12,78 %
194,14	81,65	78,13	—	—	—	—	—	—

Die bei den Verseifungen erhaltenen noch Alkohol führenden Seifenlösungen waren vollständig klar, trübten sich aber auf Wasserzusatz sehr stark, indem Ausscheidung einer Substanz erfolgte, welche sehr fein verteilt, der ganzen Flüssigkeit das Aussehen einer Emulsion gab. Die verschiedensten Versuche zur Klärung der Seifenlösung blieben ohne Erfolg, doch zeigte sich im Laufe derselben, daß ich es mit einer nicht unbeträchtlichen Menge harzartiger Körper zu tun hatte. Deshalb versuchte ich es, dieselben von den Fettsäuren nach Twitchel's[1]) Angaben zu trennen.

Diese Methode ist für Kolophonium ausgearbeitet und konnte im vorliegenden Falle ein quantitatives Ergebnis nicht resultieren, da die harzartige Masse nur zu einem geringen Teile aus freien Harzsäuren bestand. Sehr einfach gestaltete sich schließlich die Entfernung des Harzes direkt aus dem Oele durch Auflösen desselben in Petroläther, wobei das Harz als eine glänzend schwarze Masse in einer Menge von 12,5 % zurückblieb. So gereinigt war das Oel vollständig klar von gelbbrauner Farbe.

Nun erfolgte die Verseifung des Oeles, die Zerlegung der Seife und die Trennung der Fettsäuren in die nach den Zahlenwerten zu erwartenden Bestandteile nach den beschriebenen Methoden.

Aus den erhaltenen flüchtigen Fettsäuren schied sich beim Stehen die Salicylsäure, die mit den Wasserdämpfen übergegangen war, in monoklinen Prismen ab. Sie wurde mechanisch abgetrennt und durch die tiefblaue Färbung, die sie in verdünnter Eisenchloridlösung hervorrief, identifiziert.

Die flüchtigen Fettsäuren rochen stark nach Valeriansäure; welche

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1891, S. 804.

nach Behrens[1]) mikrochemisch nachgewiesen wurde. Essigsäure konnte zwar durch den Geruch, aber nicht durch eine Reaktion festgestellt werden.

Die wasserunlöslichen Fettsäuren trennte ich wieder nach Farnsteiner's Verfahren in gesättigte und ungesättigte und untersuchte zunächst die letzteren. Die Jodzahl derselben lag bei 82,4. Hiernach konnten höher ungesättigte Säuren als Oelsäure nicht vorliegen, auch stellte ich weiter durch die Elaidinprobe deren Identität fest.

Der Schmelzpunkt der gesättigten Fettsäuren lag bei 52°, stieg aber nach wiederholtem Umkrystallisieren bis auf 61°. Schon dieses Resultat legte die Wahrscheinlichkeit der Gegenwart von Palmitinsäure nahe, doch bestimmte ich noch nach der Methode von Rupp den Baryumgehalt des aus der gereinigten Säure dargestellten Baryumsalzes. Zwei nebeneinander ausgeführte Bestimmungen ergaben ein Molekulargewicht von 260 bezw. 261,5 der vorliegenden Säure. Diesen Resultaten nach durfte angenommen werden, daß die gesättigte Säure Palmitinsäure war.

Nach den Konstanten des Oeles ergibt sich als prozentische Zusammensetzung desselben:

12,78 % unverseifbare Bestandteile,
7,93 „ Palmitin,
79,29 „ Olein,

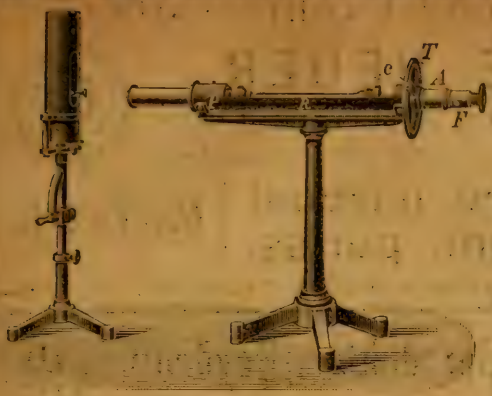
hierin sind inbegriffen die flüchtigen Fettsäuren, deren Prozentgehalt sich nicht genau berechnen läßt, ferner 19,75 % freie Fettsäuren, auf freie Oelsäure umgerechnet.

Zur Kenntnis einiger technisch und pharmazeutisch verwendeter Gallen.

Von C. Hartwich.

Nachschrift zu S. 584. Ich habe oben in einer Fußnote darauf hingewiesen, daß der Erzeuger der *Moreagallen* noch nicht bekannt sei. Neuerdings hat Ed. Graeffe (Ueber zwei neue Cynips-Arten und deren Gallen, Verh. d. Zool.-bot. Ges. Wien LV, 1905, S. 370—373; nach Ref. im Bot. Centralblatt XCIX, 1905, S. 421) diese Galle wieder beschrieben und nennt den Erzeuger *Cynips Moreae Graeffe*. — Ich wollte das der Vollständigkeit halber noch anführen, muß aber hinzufügen, daß in dem Referat im Botanischen Centralblatt, das mir von der Arbeit bisher allein zu Gesichte gekommen ist, von dem Tiere garnicht die Rede ist, sondern nur von der Galle, die es erzeugt.

[1]) H. Behrens, Anleitung zur mikrochemischen Analyse, Heft IV, S. 29.



Halbschatten-Mitscherlich zur Harnanalyse.

Polarisations-Apparate
zur Harnanalyse,
Spektroskope
zur Blutuntersuchung und andere wissenschaftliche Instrumente für
Laboratoriumsgebrauch.

Preislisten kostenlos!

Franz Schmidt & Haensch
Berlin S. 42, Prinzessinnenstr. 16
Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.

ICHTHYOL.

Der Erfolg des von uns hergestellten speziellen Schwefelpräparats hat viele sogenannte Ersatzmittel, wie z. B. **Litol, Isarol, Petrosulfol, Trasulfan, Thiolin, Ichthammon** etc. etc., hervorgerufen, welche nicht identisch mit unserem Präparat sind und welche obendrein unter sich verschieden sind, wofür wir in jedem einzelnen Falle den Beweis antreten können. Da diese angeblichen Ersatzpräparate anscheinend unter Mißbrauch unserer Markenrechte auch manchmal fälschlicherweise mit

Ichthyol
oder
Ammonium sulfo-ichthyolicum

gekennzeichnet werden, trotzdem unter dieser Kennzeichnung nur unser spezielles Erzeugnis, welches einzig und allein allen klinischen Versuchen zugrunde gelegen hat, verstanden wird, so bitten wir um gütige Mitteilung zwecks gerichtlicher Verfolgung, wenn irgendwo tatsächlich solche Unterschiebungen stattfinden.

Ichthyol-Gesellschaft
Cordes, Hermanni & Co.
Hamburg.

CHEMISCHE FABRIK COTTA

E. HEUER

COTTA-DRESDEN

empfiehlt als zuverlässigste Anaesthetica

Aether pro narcosi
Chloroform. puriss. } **Marke E. H.**

Zu beziehen durch die Medizinal-Drogenhäuser.

Originalprodukte „Heyden"

von uns in die Medizin eingeführt:

Salicylsäure, salicylsaures Natrium, salicylsaures Wismut, Salol, Solveol, Creosotal, Duotal, Xeroform, Orphol, Itrol, Collargol, Acoin, Salocreol, Calodal etc.

Neu:

Salit, billiges, reiz- und geruchloses **Einreibemittel** gegen **rheumatische Schmerzen** aller Art.

Calomelol und **Unguentum Heyden,**

gegen **Syphilis**, von Geheimrat *Neisser*, Breslau, als **diskreter** Ersatz der grauen Salbe empfohlen, auch als diskretes Antiparasitikum.

Novargan, das reizloseste **Antigonorrhoikum** unter den **Silberpräparaten.** Außerordentlich schnell wirkend.

Wir fabrizieren in bester Qualität **Acetylsalicylsäure,** in Substanz und als leicht zerfallende Tabletten, **Guajakol, Benzonaphtol, Hexamethylentetramin, Bismut. subnitr. etc.**

Verkauf durch den Gross-Drogenhändel.

Chemische Fabrik von Heyden, Radebeul-Dresden.

Caesar & Loretz, Halle a. S.,

Spezialhandlung für vegetabilische Drogen,

Pulverisir- und Schneide-Anstalt mit Dampfbetrieb.

Spezialitäten:

Ergotin Fromme,

Jungclaussen's Bandwurmmittel,

Folia Digitalis purp. titrat. pulv. $V = 5{,}0$
Tinctura Digitalis, $V = 5{,}0$
Tinctura Strophanthi, $V = 100$

} mit physiologisch festgestellten, gleichmäßig dauernden Wirkungswerten, nach Dr. C. Focke, Marke C. & L.

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C., Neue Friedrichstrasse 48.

ARCHIV

DER

PHARMAZIE

herausgegeben

vom

Deutschen Apotheker-Verein

unter Redaktion von

E. Schmidt und **H. Beckurts.**

Band 243. Heft 9.
(Schluss des Bandes.)

BERLIN.
Selbstverlag des Deutschen Apotheker-Vereins.
1905.

Ausgegeben den 30. Dezember 1905.

INHALT.

Seite

A. Tschirch und **W. Bergmann**, Ueber die Heerabol-Myrrha 641

G. Greuel, Georg Kirchen's Leipziger Herbar, angelegt in den Jahren 1600—1606 654

M. Scholtz, Die Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure auf jodometrischem Wege 667

K. Holdermann, Weitere Bemerkungen über den antiseptischen Wert von Hydrargyrum oxycyanatum (Nachtrag) 673

H. Frerichs und **G. Rodenberg**, Ueber die Zusammensetzung unreifer Erbsen und konservierter Erbsen 675

G. Frerichs und **M. Hollmann**, Beiträge zur Kenntnis der Arylhydantoine 684

Berichtigung 710

Inhaltsverzeichnis 711

Eingegangene Beiträge.

M. Wintgen und **O. Keller**, Ueber die Zusammensetzung von Lecithinen.

W. Traube und **F. Winter**, Synthese des 3-Methyl-Hypoxanthins.

E. Rupp, Ueber Quecksilberoxycyanid.

(Geschlossen den 24. XII. 1905.)

Anzeigen.

1/1 Seite zum Preise von M 50.—; 1/2 Seite zum Preise von M 30.—; 1/4 Seite zum Preise von M 20.—; 1/8 Seite zum Preise von M 10.—. Die Grundschrift ist Petit. Beilage-Gebühr für das Tausend der Auflage — z. Z. 4200 — M 10.—. Für Beilagen, welche nicht dem Format des „Archiv" entsprechen, bleibt besondere Vereinbarung vorbehalten.

Arbeiten aus dem Pharmazeutischen Institute der Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

75. Ueber die Heerabol-Myrrha.

Von A. Tschirch und W. Bergmann.

(Eingegangen den 1. XI. 1905.)

Weder über die Zusammensetzung, noch über die Provenienz der offizinellen Myrrhe ist etwas Zuverlässiges bekannt.

Obwohl die Pharmakopöen sich sehr bestimmt über die Stammpflanze aussprechen, ist sie bis zum heutigen Tage unbekannt. Es werden genannt: Balsamea Myrrha Engler (Danica, Fennica, Nederl., Russ.); Balsamodendron Ehrenbergianum Berg (Italica, Portug.); B. Myrrha Nees (Brit., Graec., Helvet., Hispan., Japon., Rom.); Opobalsamum Kunth (Belg., Gall.); Commiphora Myrrha Engler (Austr., Norv., Suec., American.); Commiphora abyssinica und C. Schimperi (Germanic.).

Ich glaube, daß es verfrüht ist irgend eine bestimmte Art anzugeben. Sicher ist nur, daß eine Commiphora-Art Nordostafrikas die Droge liefert[1]).

Wir dürfen als durch Schweinfurth festgestellt betrachten, daß die in Südarabien gesammelte Fadhli-Myrrha, die nach Aden gebracht wird, von Commiphora-Arten (Commiphora Jacq. = Balsamea Gleditsch, Balsamodendron Kunth, Protium Wight et Arn., Hemprichia Ehrenb., Hendelotia A. Rich., Protionopsis Blume, Hitzeria Klotzsch., Balsamophloeos Berg) stammt. Er nennt in erster Linie Commiphora abyssinica (Berg) Engl. (Omafal, Chaddasch in Arabien; Oauka in Abyssinien), in zweiter Linie Commiphora Schimperi (Berg) Engl. (Gataf in Yemen). Dyer leitet die Fadhli-Myrrha von C. simplicifolia ab. Nicht Myrrha liefert nach Schweinfurth der geruchlose Strauch Hemprichia Myrrha (Nees) Schwf. (= Balsamo-

[1]) Vergl. Holmes, Pharm. Journ. 4. Ser., III, p. 507; Myrrh and Bdellium, Pharm. Journ. 1898, Nov. Ehrenberg, Buchn. Rep. 1829. Bonastre, ebenda, 1830, S. 293. Forskal, flora aegypt. arab. Ruickoldt, Arch. Pharm. 1845. Hildebrandt, Sitzber. Ges. Naturf. Fr. Berlin 1878, S. 196. Trimen, Pharm. Journ. IX, 1878/79, p. 893. Schweinfurth, Balsam und Myrrhe, Ber. d. pharm. Ges. 1893, S. 237. Dyer, Kew Bull. 1896. Flückiger, Pharmakognosie.

dendron Myrrha Nees), das sog. Ugjé. Dieser Strauch zeigt niemals harzige Ausschwitzungen.

Die Myrrhe der Somaliländer wird von zwei Bäumen gesammelt, die die Eingeborenen „Didthin“ und „Habaghadi“ nennen (Hunter, Hildebrandt, Paulitzsche). Welche Arten das sind, wissen wir nicht genau. Die Pflanze „Didthin“ ist als die Stammpflanze der echten Somali-Myrrhe zu betrachten, denn ihr Produkt nennen die Somalis mulmul, die Araber murr, die Inder Heerabol, und das ist der Name der echten offizinellen Myrrha, die als Heerabol-Myrrha von der Bisabol-Myrrha unterschieden wird. Die Pflanze „Habaghadi“, die die Bisabol-Myrrha liefert, ist vielleicht Commiphora erythraea Engl. Es ist also nunmehr durch die Reisenden zu ermitteln, welche Pflanze von den Eingeborenen „Didthin“ genannt wird. Vielleicht ist es Commiphora Playfairii, denn als eine Myrrha liefernde Pflanze der Somalis ist sicher nur Commiphora Playfairii (Hook. fil.) Engl. (= Balsamodendron Playfairii Hook. fil.) bekannt (Hildebrandt), eine Pflanze, die nach Schweinfurth identisch ist mit Commiphora Myrrha (Nees) Engl. var. Molmol Engl. Vielleicht ist es aber auch eine andere der von Hildebrandt in der Myrrhenregion beobachteten Commiphora-Arten (C. Hildebrandtii, C. serrulata etc.). Commiphora Schimperi kommt ebenso wie C. abyssinica auch im nördlichen Abyssinien (Tigre) und im nördlichen Vorlande der Kolonie Erythraea, also in Nordostafrika vor (Schweinfurth). Daß beide ein der Myrrha ähnliches Harz ausschwitzen ist sicher. Aber sie dürften mit einiger Sicherheit vorläufig nur als Stammpflanzen der arabischen Myrrha angenommen werden.

Die Einwendungen von Holmes gegen die Ausführungen Schweinfurths gründen sich nur auf Geruch und Geschmack von Herbarexemplaren. Holmes verwirft alle anderen Stammpflanzen und will nur Commiphora Myrrha (Nees) Engl. (Balsamea Myrrha Baill., nicht = Balsamodendron Myrrha Nees) zulassen. Diese Anschauung nähert sich der oben entwickelten.

Meines Erachtens hat z. Z. Commiphora Playfairii (Hook. fil) Engl. = C. Myrrha (Nees) Engl. var. Molmol Engl. die größte Wahrscheinlichkeit für sich Stammpflanze der Myrrha zu sein. Aber etwas Bestimmtes läßt sich nicht sagen und die Pharmakopöen werden daher am besten nur von einer „Commiphora-Art Nordostafrikas“ sprechen.

Bezüglich der Zusammensetzung kommen außer einer älteren Arbeit von Ruickhold vornehmlich die Arbeiten von Köhler und Frischmuth in Betracht.

Frischmuth[1]) erhielt beim Kochen des Myrrhen-Gummis mit HCl Lävulinsäure, durch Kochen mit HNO_3 Schleimsäure und Zuckersäure, die Destillation mit Salzsäure lieferte Furfurol, die Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure lieferte 41,67% Zucker, der ein bei 176° schmelzendes Osazon ergab. Köhler[2]) erhielt ein aschefreies Gummi mit: C = 44,20, H = 5,91 = $C_6H_{10}O_5$, das hydrolysiert 3 Osazone lieferte vom Schmp. 188—190°, 203° und 158°. Er glaubte Galaktosazon, Dextrosazon und Arabinosazon vor sich zu haben. Er erhielt 13,66% Schleimsäure und 14,7% Zuckersäure. Das Furfurol führte er in Furfuramid über. Er isolierte 2 amorphe Harzsäuren A = $C_{18}H_{13}O_8$ und B = $C_{26}H_{32}O_9$ und ein indifferentes Harz C = $C_{26}H_{34}O_5$. Er löste das Harz in Alkohol und setzte eine Lösung von alkoholischem Kali hinzu. Er erhielt nach einigen Stunden eine Fällung („Kalisalz der Harzsäure A"); in Lösung blieb Harz B und C. Wird diese Lösung eingedampft und dann mit Wasser behandelt, so geht Harz B in Lösung, Harz C bleibt ungelöst. Er fand (im Mittel) für

	Harz A:	Harz B:	Harz C:
C =	51,97	67,58	73,24
H =	5,40	7,30	7,89.

Die Kalischmelze des Harzes C lieferte (nicht näher charakterisierte) Protokatechusäure, Brenzkatechin und Buttersäure.

In der Fraktion II des Oeles (Sdp. 254°) war ein sauerstoffhaltiger Körper = $C_{10}H_{14}O$ enthalten (C = 79,92, H = 9,49).

Unser Untersuchungsmaterial stammte von Gehe & Co. und war sog. Myrrha electa. Sie bildete rötlich-braune Stücke von wachsartigem Bruch. Es löste

Alkohol	36%
Aether	29 „
Chloroform	31 „
Petroläther	9 „
Methylalkohol	38 „
Wasser	60 „
Aethyl- und Methylalkohol	36 „
Toluol	30 „.

Unser Untersuchungsmaterial gab folgende für Heerabol-Myrrha charakteristische Reaktionen:

Mit konzentrierter H_2SO_4 benetzt, färbte sich die benetzte Stelle schmutzig violett, mit Chloralreagens[3]) ebenso, mit konzentrierter HCl

[1]) Unters. über d. Gummi des etc. Myrrhenharzes, Diss. Dorpat 1892. Die ältere Literatur in Tschirch, Harze und Harzbehälter.

[2]) Beitr. z. chem. Kenntnis d. Myrrha, Arch. Pharm. 1890.

[3]) Das „Chloralreagens" Hirschsohns wird in der Weise erhalten, daß man anfangs in der Kälte, dann bei 100° in absolutem Alkohol so lange Chlor einleitet, als dasselbe aufgenommen wird, dann das gebildete Metachloral mit dem vierfachen Volumen konzentrierter H_2SO_4 abscheidet, es in $^1/_3$ seines

rotviolett, mit Trichloracetal-Chloralhydrat-Reagens prachtvoll violett. 20 Tropfen des alkoholischen Auszuges (1 = 5) mit 6 Tropfen konzentrierter HNO_3 versetzt, zeigten Violettfärbung. Wird etwas des alkoholischen Auszuges in einer Porzellanschale verdampft, so wird der Rückstand mit HNO_3 rotviolett. Der alkoholische Auszug wird durch alkoholische Bleiacetatlösung erst nach einigen Minuten gefällt.

Wird der ätherische Auszug (1 = 5) mit konzentrierter HCl geschüttelt, so färbt sich die HCl schmutzig rotbraun und der Aether schmutzig violett. Ueberschichtet man konzentrierte HCl mit dem ätherischen Auszug, so entsteht an der Berührungsfläche eine rotbraune Zone und der Aether wird allmählich schmutzig violett. Werden 10 Tropfen dieses Auszuges in einer Porzellanschale verdampft, so erhält man einen Rückstand, der durch Bromdampf, Salzsäuredampf und durch Chloral schmutzig violettrot gefärbt wird. Der Dampf von Salpetersäure färbt den Rückstand kirschrot. Alle Farben treten noch reiner hervor, wenn ein ätherischer Auszug 1 = 100 benutzt wird. Wird der Petrolätherauszug (1 = 200) mit konzentrierter HCl geschüttelt, so färbt sich die HCl braun und der Petroläther blauviolett, durch rauchende Salpetersäure tritt rotviolette Farbe ein. Der Verdampfungsrückstand der Petrolätherlösung wird durch Chloralreagens violettrot, durch Bromdampf, sowie durch konzentrierte HNO_3 rotviolett, durch HCl, sowie durch rauchende HNO_3 violettrot. Werden 6 Tropfen eines Petrolätherauszuges (1 = 15) mit 3 ccm Eisessig gemischt und mit 3 ccm Schwefelsäure unterschichtet, so entsteht von der Berührungsfläche her eine schwache Grünfärbung beider Schichten. Die oberste Eisessigschicht ist anfangs hell, wird dann grünlich und nach längerem Stehen violettrot.

Der in Aether lösliche Anteil.

Heerabo-Myrrhol.

Zunächst wurde die Myrrha mit Aether erschöpft und die ätherische Lösung ausgeschüttelt. An Ammonkarbonat und Soda trat nichts über, wohl aber an 1% Kalilauge. Aus der alkalischen Lösung fällte Salzsäure einen dicken Niederschlag. Diese Fällung ließ sich

Gewichtes Wasser löst und diese Lösung destilliert. Das „Trichloracetal-Chloralhydrat-Reagens Hirschsohns wird in der Weise dargestellt, daß man Chlor im Sonnenlicht in 75%igem Alkohol solange einleitet, bis Trübung eintritt und sich beim Stehen zwei Schichten bilden. Die untere Schicht wird mit dem gleichen Volumen Wasser und gebrannter Magnesia geschüttelt und dann in einem Teile dieses Trichloracetales 4 Teile Chloralhydrat gelöst. (Arch. Pharm. 1877, 487 und Pharm. Ztg. 1903, 974.)

in alkoholischer Lösung mittelst Bleiacetat in zwei Körper zerlegen, einen mit Blei ausfallenden, das α-Heerabo-Myrrhol, und einen mit Blei nicht fällbaren, das β-Heerabo-Myrrhol.

Das β-Heerabo-Myrrhol bildet ein amorphes, graugelbes, neutrales Pulver, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Toluol, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Alkalihydrat, unlöslich in Petroläther. Es beginnt bei 116° zu sintern und ist bei 124° geschmolzen. Eisenchlorid und Kalibichromat verändern die Farbe der Lösung nicht, Fehling'sche Lösung wird nicht reduziert, festes KOH scheidet aus der Alkalilösung nichts ab. Verdampft man die ätherische Lösung auf einer Porzellanschale, so färbt sich der Rückstand mit Bromdampf, mit Chloralreagens, sowie mit HCl violettrot, mit HNO_3 kirschrot.

Das β-Heerabo-Myrrhol ergab bei der Analyse:

Gefunden (Mittel aus 2 Bestimmungen):	Berechnet für $C_{19}H_{28}O_4$:
C = 71,32	71,25
H = 8,55	8,75.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht neben Oxalsäure und Pikrinsäure ein (stickstofffreies) Oxydationsprodukt.

Das α-Heerabo-Myrrhol fällt mit Bleiacetat. Die Bleifällung wurde zerlegt und das α-Myrrhol wiederholt durch Fällen gereinigt. Es bildet ein gelblich-graues amorphes Pulver, das bei 158° zu sintern beginnt und bei 165° geschmolzen ist. Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Bestimmungen):	Berechnet für $C_{17}H_{24}O_5$:
C = 66,55	66,23
H = 7,65	7,79.

Die Reaktionen des α-Myrrhols sind ganz die gleichen, wie die des β-Myrrhols, ebenso seine Lösungsverhältnisse.

Die ätherische, mit Kali erschöpfte Lösung wurde mit Wasser gewaschen, der Aether abgezogen und der Rückstand, um das ätherische Oel abzutreiben, mit Dampf destilliert. Das ätherische Oel wurde ausgesalzen, mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abgezogen. Es wurde 6—7% Oel erhalten. Dasselbe verharzt sehr leicht. (Siehe weiter unten.) Setzt man nun, wenn mit Dampf nichts mehr übergeht, zu dem Rückstande im Destillationskolben 1‰ Kaliumhydrat und destilliert weiter, so erhält man neue Mengen ätherischen Oeles, und die über dem Harz-

kuchen stehende Flüssigkeit färbt sich gelb. Wird dann die gelbe Lösung abgegossen, neue Lauge aufgeschüttet und die Dampfdestillation fortgesetzt und dies solange wiederholt, als noch ein gefärbter Körper an das Alkali geht und im Destillate Oeltropfen wahrnehmbar sind, so kommt man — allerdings erst nach Wochen — zu einem Punkte, wo die über dem Harzkuchen stehende Flüssigkeit farblos ist und kein Oel mehr mit dem Dampfe übergeht.

Der Versuch lehrt, daß neben einem mit Dampf übertreibbaren Anteile des Oeles noch ein zweiter Anteil vorhanden ist, der erst beim Destillieren mit Alkali übergeht. Es ist dies offenbar der verharzte also wohl polymerisierte Teil des Oeles, der durch das Destillieren mit Alkali wieder „entharzt", depolymerisiert, wird. Bei dieser Operation entsteht nun aber noch ein zweiter, alkalilöslicher Körper, der, wie aus obigem hervorgeht, ursprünglich nicht in dem Harze vorhanden war, denn die ätherische Lösung war ja durch Ausschütteln mit Kalihydrat vollkommen von allen kalilöslichen Anteilen befreit. Diesen neugebildeten Körper haben wir isoliert und dabei die interessante Tatsache festgestellt, daß er die gleiche Zusammensetzung wie das α-Heerabo-Myrrhol besitzt. Um den Körper zu isolieren wurden die alkalischen Flüssigkeiten gesammelt, da sie nicht klar filtrierten noch trübe mit Salzsäure ausgefällt und der Niederschlag mit verdünnter Kalilauge behandelt. Die so erhaltene alkalische Lösung wurde durch ein Chamberlainfilter filtriert, mit Salzsäure ausgefällt und der Niederschlag gewaschen. Durch wiederholtes Ausfällen wurde der Körper aschefrei erhalten. Er beginnt bei 188° zu sintern und ist bei 197° geschmolzen. Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Bestimmungen):	Berechnet für $C_{17}H_{24}O_5$:
C = 66,58	66,23
H = 7,50	7,79.

Die Analysenzahlen sind also dieselben als wie die des α-Heerabo-Myrrhols. Er gab auch ganz die gleichen Reaktionen: Bromdampf sowie HCl färbten den Rückstand der ätherischen Lösung violettrot, Salpetersäure kirschrot, Fehling'sche Lösung wurde auch in der Wärme nicht reduziert, Eisenchlorid oder Kalibichromat gaben keine Färbungen oder Fällungen.

Heeraboresen.

Als auch nach längerer Destillation mit Dampf unter Zusatz von Kalihydrat nichts mehr in Lösung und auch kein Oel mehr überging, wurde der Harzrückstand gut mit Wasser gewaschen, in Alkohol

gelöst und mit salzsäurehaltigem Wasser ausgefällt. Nach wiederholten Fällungen war der Körper aschefrei. Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Bestimmungen):	Berechnet für $C_{29}H_{40}O_4$:
C = 76,73	76,99
H = 8,96	8,85.

Der Körper war in Alkali unlöslich, trug also den Charakter eines Resens. Er wurde Heeraboresen genannt. Er sintert bei 98° und ist bei 104° geschmolzen. Er löst sich in den gleichen Lösungsmitteln wie die Myrrhole und Myrrholole, nicht in Petroläther.

Der Rückstand der ätherischen Lösung des Heeraboresens wurde durch Bromdampf sowie durch HCl violettrot, durch HNO_3 kirschrot, Eisenchlorid oder Kalibichromat reagierten nicht.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Heeraboresens mit HCl (oder Vanillin-Salzsäure) so wird die Flüssigkeit tief violett und zeigt spektralanalytisch geprüft folgendes.

Eine sehr verdünnte Lösung läßt ein Band zwischen $\lambda = 0{,}490$ und 0,515 μ erkennen. Erhöht man die Schichtendicke, so verbreitert sich das Band vorwiegend nach dem roten Spektrumsende und reicht dann von $\lambda = 0{,}480 - 0{,}540$ μ. Gleichzeitig erscheint ein sehr mattes Band zwischen $\lambda = 0{,}590 - 0{,}610$ μ. Dieses Band verbreitert sich ein wenig bei Erhöhung der Schichtendicke, bleibt aber matt, während das zuerst genannte Band von vornherein dunkel erscheint. Bei einer in der Durchsicht kräftig rotviolett erscheinenden Schicht liegt das matte Band zwischen $\lambda = 0{,}580$ und 0,610 μ, das breite und dunkele Hauptband zwischen $\lambda = 0{,}480$ und 0,550 μ. Blau wird schwach durchgelassen zwischen $\lambda = 0{,}445$ und 0,480 μ. Eine dicke Schicht, die im durchfallenden Lichte rot erscheint, läßt nur Rot durch bis $\lambda = 0{,}620$, von dort an werden alle Farben gleichmäßig absorbiert. In einer mit Alkohol verdünnten Lösung erscheint das matte Band etwas kräftiger und verschmilzt auch langsamer mit dem Hauptbande und der Endabsorption. Auch das Hauptband erscheint besser begrenzt.

Der in Aether unlösliche, dagegen in Alkohol lösliche Anteil.

Heerabo-Myrrholol.

Der bei der Extraktion der Myrrha mit Aether zurückbleibende Teil wurde mit Alkohol erschöpft. Die alkoholische Lösung wurde mit Bleiacetat gefällt. Ein Teil, das α-Heerabo-Myrrholol fiel aus, ein anderer, das β-Heerabo-Myrrholol, blieb in Lösung.

Das Filtrat vom Bleiniederschlage wurde entbleit und die Substanz durch wiederholtes Fällen gereinigt. Das β-Heerabo-Myrrholol

bildete ein gelbbraunes, in Aether, Petroläther, Toluol und Benzol unlösliches, in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und verdünnter Kalilauge lösliches Pulver. Es war aschefrei, begann bei 205° zu sintern und war bei 213° geschmolzen. Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Bestimmungen):	Berechnet für $C_{29}H_{36}O_{10}$:
C = 63,93	63,97
H = 6,76	6,80.

Auch diese Substanz gab mit Brom, Salzsäure, Chloralreagens und Salpetersäure die gleichen Reaktionen wie die Myrrhole.

Die Bleifällung wurde in Alkohol verteilt, mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die Lösung ausgefällt. Die Fällung wurde so lange wiederholt, bis ein aschefreies Präparat erhalten wurde.

Das α-Heerabo-Myrrholol bildet ein graubraunes Pulver, das bei 207° zu sintern beginnt und bei 220° geschmolzen ist, unlöslich in Aether, Benzol, Petroläther, Toluol und Schwefelkohlenstoff, löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und verdünnten Alkalien. Es gab die gleichen Reaktionen wie die Myrrhole. Die Analyse ergab:

Gefunden (Mittel aus 2 Bestimmungen):	Berechnet für $C_{15}H_{22}O_7$ (oder $C_{30}H_{44}O_{14}$):
C = 57,27	57,32
H = 7,23	7,00.

Zur Kontrolle wurde nun der umgekehrte Weg eingeschlagen, d. h. die Myrrha zunächst mit Alkohol extrahiert und die alkoholische Lösung mit Aether ausgefällt. Die auf diese Weise erhaltene ätherische Lösung wurde mit 1%iger Kalilauge ausgeschüttelt, die Lauge mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag wie oben gereinigt und mit Bleiacetat getrennt.

Die mit Blei nicht fällbare Substanz ergab bei der Analyse:

Gefunden (Mittel aus 2 Bestimmungen):	Berechnet für $C_{19}H_{28}O_4$:
C = 71,36	71,25
H = 8,48	8,75.

Die Substanz ist also nichts anderes als β-Heerabo-Myrrhol. Auch Löslichkeit und Reaktionen sind dieselben.

Der mit Blei ausfallende Anteil ergab nach der Reinigung wie oben bei der Analyse:

Gefunden (Mittel aus 2 Bestimmungen):	Berechnet für $C_{17}H_{24}O_5$:
C = 66,48	66,23
H = 7,67	7,79.

Die Substanz ist also α-Heerabo-Myrrhol. Auch Löslichkeit und Reaktionen sind dieselben.

Der beim Ausfällen der alkoholischen Lösung mit Aether entstehende Niederschlag wurde wie oben gereinigt und ebenfalls mit Blei getrennt.

Die mit Blei ausfallende Substanz schmolz nach der Reinigung bei 220°, war unlöslich in Aether, Benzol, Toluol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff, löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und verdünnter Kalilauge, und lieferte bei der Analyse:

Gefunden (Mittel aus 2 Bestimmungen):	Berechnet für $C_{15}H_{22}O_7$ (oder $C_{30}H_{44}O_{14}$):
C = 57,30	57,32
H = 7,23	7,00.

Die Substanz ist also α-Heerabo-Myrrholol.

Die mit Blei nicht fällbare Substanz war unlöslich in Aether, Benzol, Toluol und Petroläther, löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und verdünnter Kalilauge, schmolz bei 213°, und ergab bei der Analyse:

Gefunden (Mittel aus 2 Bestimmungen):	Berechnet für $C_{29}H_{36}O_{10}$:
C = 63,91	63,97
H = 6,77	6,80.

Es war also β-Heerabo-Myrrholol.

Das ätherische Oel.

Das von uns durch Destillation erhaltene ätherische Oel war honiggelb und ziemlich dickflüssig. Es besaß ein spez. Gew. von 1,046 und verharzte leicht.

Wird eine ätherische Lösung des Oeles über eine Porzellanschale ausgebreitet und der Rückstand mit Salpetersäure betupft, so tritt eine rotviolette Färbung ein, die gleiche Färbung erzeugt Bromdampf. Schüttelt man eine ätherische Lösung des Oeles mit Salzsäure, so färbt sich die Salzsäure rotbraun und der Aether schmutzig rotviolett. Die Schwefelkohlenstofflösung wird durch Brom rotviolett gefärbt.

Das Oel färbt sich dem Lichte ausgesetzt rasch rötlichbraun.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Oeles mit Salzsäure, so erhält man eine stumpf graurötliche Flüssigkeit. Dieselbe zeigt spektralanalytisch untersucht, ein dunkles scharf begrenztes Band zwischen $\lambda = 0{,}490$ und $0{,}520\ \mu$, dessen Absorptionsmaximum zwischen $\lambda = 0{,}500$ und $0{,}510\ \mu$ liegt. Daneben tritt ein schwächeres aber deutliches, wennschon nicht scharf begrenztes Band zwischen $\lambda = 0{,}590$

und 0,620 μ hervor. Bei Erhöhung der Schichtendicke verschmilzt das Band zwischen b und F mit der Endabsorption und es wird nur Grün und Rot durchgelassen.

Dies Spektrum ist nun zwar nicht ganz identisch mit dem, welches die mit HCl versetzte Heeraboresenlösung gibt, aber demselben sehr ähnlich. Eine geringe Verschiebung gegen das rote Ende und eine deutlichere Abgrenzung der Bänder sind eigentlich die einzigen Unterschiede. Daraus darf man schließen, daß das Resen zu dem Oele in Beziehung steht, mit ihm nahe verwandt ist.

Da nun auch die Myrrhole und Myrrhololе mit Salzsäure die Violettrotfärbung geben, so ist diese Reaktion eine Gruppenreaktion für alle Harzkörper und das Oel der Myrrhe, und der Gedanke liegt nahe, hier nahe Beziehungen zwischen allen diesen Substanzen anzunehmen, ja es gewinnt den Anschein, daß hier die Harzkörper aus dem Oele hervorgegangen sind. Diese Annahme gewinnt noch mehr an Wahrscheinlichkeit, wenn man bedenkt, daß kein Oel so leicht und so rasch verharzt wie das Myrrhenöl.

Während früher ganz allgemein angenommen wurde, daß alle Harze aus den Oelen hervorgehen, hat besonders der eine von uns (T.) die Theorie aufgestellt und sie durch Versuche gestützt, daß eine solche Umwandlung nur in beschränktem Maße stattfindet. Nur z. B. bei den Resenen der Koniferenharze kann an eine direkte genetische Beziehung zu den ätherischen Oelen, welche die Harzkörper begleiten, gedacht werden. Die Harzsäuren stehen zwar zu den Terpenen in Beziehung, können aber nicht als aus ihnen durch einfache Autoxydation hervorgegangen betrachtet werden. Hier bei der Myrrha liegen, wie es scheint, die Dinge anders.

Wie die Destillation des von den Phenolen durch Ausschütteln mit Alkalihydrat und vom ätherischen Oele durch Dampfdestillation befreiten Resenrückstandes mit Alkali (unter Durchleiten von Dampf) lehrt, spaltet derselbe hierbei wieder Oel ab und liefert gleichzeitig alkalilösliches Myrrhol. Das zeigt, daß Oel und Harzkörper hier viel näher verwandt sind als bei anderen Harzen. Die Harzkörper zeigen auch sonst manche Besonderheiten. Sie sind namentlich sehr sauerstoffreich. Schon die ätherlöslichen Myrrhole enthalten 4 bezw. 5 Atome Sauerstoff im Molekül, noch sauerstoffreicher sind die in Aether unlöslichen, wohl Endprodukte darstellenden Myrrhololе, die 7 bezw. 10 Atome[1]) Sauerstoff enthalten. Wir haben es hier offenbar mit

[1]) Köhler, welcher den alkoholischen Harzauszug mit Metallsalzlösungen fällte, erhielt hierbei auch sehr sauerstoffreiche Substanzen und selbst im Oele fand er einen relativ sauerstoffreichen Körper (s. oben).

einer ganz besonderen Gruppe von Harzsubstanzen zu tun, die weder zu den Harzsäuren (Resinolsäuren), noch zu den seither bekannten Resinolen oder Resinotannolen gehören. Es wurde daher auch eine besondere Terminologie gewählt.

Der in Aether und Alkohol unlösliche Teil.

Gummi und Enzym.

Nachdem das Harz und das ätherische Oel entfernt war, blieb das Gummi mit Pflanzenresten gemischt zurück. Es wurde in Wasser gelöst und durch Ausfällen mit Alkohol gereinigt. Die Substanz gab mit trockenem Kalihydrat erhitzt Pyrrol, die Lassaigne'sche und Kehrer'sche Probe auf Stickstoff verlief negativ[1]). Es gelang auf keine Weise das Gummi vom Enzym zu trennen. Die gegenteiligen Angaben von Koehler und Frischmuth beruhen auf einen Irrtum, der wohl dadurch hervorgerufen wurde, daß das abgetrennte Gummi die gewöhnlichen Stickstoffreaktionen nicht gab.

Das Gummi-Enzymgemisch gab mit Guajaktinktur Blaufärbung; Guajakollösung gab zuerst Rotfärbung und dann einen roten Niederschlag; α-Naphthollösung gab zuerst eine schmutzig violette Färbung, dann einen blauen Niederschlag, Vanillin-Salzsäure färbte rot. Das Enzym zeigt also die Reaktionen einer Oxydase.

Wurde das Gummi-Enzymgemisch mit trockenem KOH destilliert, so wurde ein Destillat erhalten, das in verdünnter Natronlauge unlöslich war, einen mit HCl befeuchteten Fichtenspan karminrot färbte, mit Phosphormolybdänsäure einen gelblichen, sich schnell bläuenden Niederschlag und mit Jodkaliumjodwismut eine orangerote Fällung gab; Jodjodkali gab rosarote Fällung. Wurde das Destillat mit HCl erhitzt, so färbte sich die Lösung rot. Das Destillat enthielt also Pyrrol.

Um das Gummi vom Enzym zu trennen, wurden folgende Versuche angestellt. Die Lösung wurde auf 60°, 70°, 80° und endlich auch auf 90° erhitzt. Das Enzym schied sich nicht ab, die Lösung gab auch nach dem Erhitzen die Guajakreaktion. Die letztere verschwand, wenn man die Lösung auf 100° erhitzte, oder auf 105° trocken erhitztes Gummi auflöste. Auch das erhitzte Gummi gab die Pyrrolreaktion. Kochen mit Natronlauge oder Zufügen von Almén'scher Lösung[2]) oder Kochsalzlösung führen ebenfalls nicht,

---

[1]) Vergl. Tschirch und Stevens, Pharm. Zentralh. 1905.

[2]) Tannin 20,0 werden in 400 ccm Alkohol (85%) gelöst, 75 ccm Eisessig hinzugefügt und auf 1000 ccm aufgefüllt.

wie Frischmuth meint, zu einem stickstofffreien Gummi. Die Pyrrolreaktion tritt nach wie vor ein. Frischmuth analysierte denn auch ein stickstoffhaltiges Produkt, was er doch wohl nicht getan hätte, wenn er ein stickstofffreies erhalten hätte.

Auch durch gesättigte kalte oder warme Lösungen von Kochsalz, oder Magnesiumsulfat oder Natriumphosphat läßt sich eine Trennung nicht erzielen, weder bei dem Gummi, das bei gewöhnlicher Temperatur, noch solchem, das bei 105° getrocknet worden war. Beide Anteile gaben bei allen Trennungsversuchen sowohl Pyrrol- wie Furfurolreaktion, enthielten also sowohl Enzym wie Kohlehydrat.

Aceton, sowohl reines wie solches, das 5 oder 10% Wasser enthält, trennt allerdings das Gummigemisch in zwei Anteile, aber auch hier geben beide Teile sowohl die Pyrrol- wie die Furfurolreaktion. Endlich führte auch Kochen mit Säuren nicht zum Ziel.

Das Gummi-Enzymgemisch lieferte 5,15% Asche, die Calcium und Magnesium enthielt.

In der Lösung des Gummi-Enzymgemisches erzeugt Bleiacetat eine Trübung, Bleiessig eine Fällung, ebenso Salzsäure und Alkohol. Fehling'sche Lösung wird in der Kälte nicht, wohl aber in der Wärme reduziert. Vanillin-Salzsäure erzeugt eine kirschrote Färbung, die einige Aehnlichkeit mit der Salzsäurereaktion des Harzes besitzt, aber wie die spektralanalytische Untersuchung lehrt, nichts mit ihr zu tun hat: keines der beiden oben erwähnten Bänder ist sichtbar.

In verdünnter Lösung ist eine Trübung des Spektrums von $\lambda = 0{,}590\ \mu$ an gegen Blau hin sichtbar. Erhöht man die Schichtendicke, so verdichtet sich diese Trübung zu einem breiten, undeutlich begrenzten Bande, das ungefähr von $\lambda = 0{,}470$—$0{,}590\ \mu$ sich erstreckt. Rot wird ungeschwächt durchgelassen. Das Blau zwischen $\lambda = 0{,}470$ bis $0{,}450\ \mu$ ist getrübt. Das Blau und Violett weiter gegen das weniger brechbare Spektrumsende hin wird absorbiert.

Diese Reaktion kommt der Oxydase zu.

Wird das Gummigemisch mit dem Zwanzigfachen 12%iger Salzsäure destilliert, so erhält man ein Destillat, das ein mit Xylidin, Essigsäure und Alkohol befeuchtetes Papier intensiv rot färbt, in einer alkoholischen 15%igen, mit konzentrierter Schwefelsäure versetzten α-Naphthollösung eine violette Farbe hervorruft, und einen mit Anilinacetat befeuchteten Papierstreifen violett färbt. Das Destillat enthält also Furfurol.

Salpetersäure bildete einen farblosen, krystallinischen Körper, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 212° schmolz. Es war Schleimsäure.

Die Hydrolyse mit 5%iger Schwefelsäure lieferte einen nicht gärungsfähigen Sirup, aus dem sich ein Osazon vom Schmp. 160° darstellen ließ. Es war also wohl Arabinose gebildet worden[1]).

Der Bitterstoff.

Bekanntlich ist die Myrrhe so stark bitter, daß ihr arabischer Name „mur" nichts anderes als bitter bedeutet. Leider schlugen die Versuche, den Bitterstoff in analysenreiner Form zu erhalten, bis jetzt fehl. Sie werden fortgesetzt.

Zusammensetzung.

Die untersuchte Myrrha zeigte folgende Zusammensetzung:

In Alkohol löslich	28—30%
davon unlöslich in Aether	5 „
darin: α-Heerabo-Myrrholol . .	ca. 3 „
β-Heerabo-Myrrholol . .	ca. 2 „
davon löslich in Aether	ca. 21—23 „
darin: α-Heerabo-Myrrhol . . .	ca. 4 „
β-Heerabo-Myrrhol . . .	ca. 2 „
Heeraboresen	ca. 6 „
(sekund. α-Heerabo-Myrrhol	2 „)
ätherisches Oel	6—7 „
(sekundäres äther. Oel . .	1,5 „).
In Alkohol unlöslich	
Gummi und Enzym	61 „
Verunreinigungen	ca. 3—4 „
Wasser	ca. 5 „.

Anhang.

Auf einer seiner Reisen durch Deutsch-Ostafrika 1900/01 hatte Herr Dr. Busse zwei Myrrhenmuster gesammelt, die uns derselbe zur Untersuchung übergab. Die Menge war gering, reichte aber für einige Vorversuche aus.

Gummiharz von Commiphora spec. ignot. aus Mgogo.

Dasselbe stellte trockene, gelbe bis rotbraune Tränen und größere, rundliche, außen matte Stücke dar, vermischt mit Blatt-, Stengel- und Rinden-Resten.

---

[1]) Der Schmelzpunkt wird für das Osazon der l-Arabinose auf 158 bis 160°, für das Osazon der d-Arabinose auf 159—160° angegeben. (Ber. d. chem. Ges. 20, S. 345; 23, S. 370; 24, S. 1840; 26, S. 735.)

Es waren in:

Alkohol löslich	55,0%
Wasser löslich (Gummi)	30,5 „
Verunreinigungen	14,5 „.

Der Rückstand des alkoholischen Auszuges zeigte weder mit Bromdampf noch mit Salzsäure oder Salpetersäure die (für Heerabol-Myrrha charakteristischen) Farbenreaktionen.

Das Gummi gab die Lassaigne'sche und Kehrer'sche Probe auf Stickstoff nicht, entwickelte aber mit KOH Pyrrol. Seine Lösung färbte Guajaktinktur blau und Vanillin-Salzsäure rosa. Es enthielt also eine Oxydase. Mit Salzsäure lieferte es Furfurol.

Gummiharz von Commiphora spec. ignot.
(No. 289 der Busse'schen Sammlung.)

Dasselbe bildete gelbe bis braunrote klebrige Stücke, die Blatt-, Stengel- und Rinden-Reste enthielten.

Es waren in:

Alkohol löslich	26,0 %
Wasser löslich	64,5 „
Verunreinigungen	9,5 „.

Die Reaktionen waren die gleichen wie bei dem vorigen Muster.

Georg Kirchen's Leipziger Herbar, angelegt in den Jahren 1600 bis 1606.

Von Gustav Greuel, Apotheker in Hirschhorn.

(Eingegangen den 1. XI. 1905.)

Das Erscheinen von A. Spigel's Isagoges in rem herbariam im Jahr 1606[1]) (pp. 79 seq.) bezeichnet einen Markstein in der Geschichte des Herbarwesens, insofern als diese Schrift die erste war, die das Pressen von Pflanzen und Anlegen von Herbarien (im modernen Sinne) lehrte und damit diese Kunst zum Allgemeingut der Botaniker machte. Bis dahin war sie das nicht gewesen. Vielmehr hatten sich während des 16. Jahrhunderts, in dem die neue Kunst sich — wahrscheinlich gleichzeitig in England, Deutschland, Italien und Frankreich — aus kleinen Anfängen heraus entwickelte, verhältnismäßig wenig Floristen mit ihr befaßt. Daher kommt es, daß uns aus der vorspigelschen

[1]) A. Spigel, Isagoges etc. Ed. I Pataviae 1606.

Zeit nur wenig Herbarien aufbewahrt worden sind. In Deutschland waren bisher drei bekannt[1]), nämlich die beiden Ratzenberger'schen aus den Jahren 1592 und 1598 mit 746 bezw. 929 Pflanzen, das erstere im Kasseler Museum, das letztere in der Hofbibliothek in Gotha, und das Harder'sche Herbar vom Jahre 1594 mit 746 Pflanzen in der Stadtbibliothek zu Ulm. Zu diesen drei Herbarien tritt jetzt ein viertes: das im Besitz des Großh. Ludwig Georg-Gymnasiums zu Darmstadt befindliche Leipziger Herbar von Georg Kirchen aus den Jahren 1600 bis 1606. Sein ausführlicher Titel lautet: Herbarium vivum, in quo praecipuae arbores, frutices, suffrutices et Herbae, tam exoticae quam vulgares, quas Lipsiae conspexi continentur, collectum ab anno 1600 usque ad 1606 per M. Georgium Kirchenium Wettringensem, medicinae studiosum. Herr Pfarrer D. Dr. Diehl in Hirschhorn sah den dicken Band im Jahre 1900 beim Durchforschen alter Akten und machte mich auf ihn aufmerksam. Durch das gütige Entgegenkommen des Herrn Gymnasialdirektor Geheimer Schulrat Dr. Mangold in Darmstadt wurde mir die Bearbeitung möglich. Ich biete die Ergebnisse dieser Bearbeitung in der Art, daß ich zunächst über Einrichtung und Inhalt des Kirchen'schen Herbars orientiere und zum Schluß einige geschichtliche Bemerkungen über den Verfasser und die nachträglichen Bearbeiter des Herbars anfüge. Ein vollständiges Pflanzenverzeichnis zu geben ist mir mit Rücksicht auf den Raum hier leider unmöglich.

Aeußerlich betrachtet stellt das Georg Kirchen'sche Herbar einen dicken Folioband in Holzdeckel mit Schweinslederrücken dar, der auf 1098 Seiten 1320 Pflanzen enthält. Der vordere Deckel weist eine Inschrift auf:

∴ .... C. H. S. ∴

Ursprünglich waren es statt der erhaltenen drei Buchstaben vier gewesen. Doch ist einer, und zwar der erste, im Laufe der Zeit verschwunden. Der hintere Deckel ist zerbrochen. Dadurch, sowie infolge Ausfallens der Metallhaken und Stifte, die einst zum Verschließen des Bandes (vermittels Riemen) gedient hatten, ist das Herbar beschädigt worden. Es mag, da es wegen seines bedeutenden Umfanges kaum im stande ist, sich geschlossen zu halten, Jahrzehnte hindurch den Einwirkungen von Staub und Feuchtigkeit ausgesetzt gewesen sein. So ist denn besonders im hinteren Teil, das Papier hie und da zermürbt, Pflanzen sind abgelöst und, soweit nicht zerbrochen, mittels Papierstreifen nachträglich wieder befestigt worden. Auch Schimmel-

[1]) Carl Flatt v. Alföld, zur Geschichte der Herbare. Monatschrift d. ung. bot. Blätter. 1902 und 1903. Budapest.

bildung hat im Herbar seine Spuren hinterlassen, Papier und Schrift teilweise beschmutzt und letztere unkenntlich gemacht. Trotzdem ist im ganzen das Herbar leidlich erhalten. Den Grund hierfür finde ich, soweit es die Pflanzen angeht, in der Art, wie diese befestigt sind. Sie sind nämlich, wie das auch bei den Pflanzen der Ratzenberger'schen und Harder'schen Herbarien der Fall ist, vermittels Tischlerleims der ganzen Fläche nach aufgeklebt, können also nicht von der Stelle bewegt und mithin auch nicht so leicht zerbrochen werden, wie die durch Papierstreifen gehaltenen oder lose in Papier liegenden Pflanzen.

Ueber die Einrichtung des Herbars ist folgendes zu sagen. Auf einer der ersten Seiten steht der bereits ausführlich wiedergegebene Titel mit der auf des Verfassers Tod bezüglichen Notiz in unbekannter Handschrift: Obiit Anno 23 ... August ... die ... trinitatis. Das Wort „August" ist durchstrichen. Dann folgt ein 16 Seiten langer „Index hujus operis" und hieran anschließend das eigentliche Herbar, welches neben den Pflanzen und deren Namen eine Menge von Rezepten und Notizen über Wirkungsweise und Zauberkräfte der betreffenden Arten in der vom Titelblatt her bekannten Handschrift des Verfassers enthält. Diese Angaben sind meistens, wie ein Vergleich lehrt, der von Nic. Braun 1592 besorgten zweiten Auflage von Tabernaemontanus' Kräuterbuch entnommen. Wunderlich muten uns einige gepreßte Schmetterlinge an, die so eingeklebt sind, als ob sie eine Blume umgaukeln. Im Herbar sowohl wie im Index treten neben der Georg Kirchen'schen Handschrift drei andere Handschriften häufiger auf. Sie sind jünger als jene. Ich habe sie im folgenden dem Alter nach mit den Zahlen 1 bis 3 bezeichnet und zwar bedeutet 1 die älteste nächst der Kirchen'schen und 3 die jüngste Handschrift. Das Herbar hat also, nachdem sein Verfasser gestorben war, noch nachträgliche Bearbeiter gefunden. Diese haben sich nicht damit begnügt, der von Kirchen benützten Nomenklatur des Tabernaemontanus die Pflanzennamen ihrer fortgeschrittenen Zeit beizufügen, sondern auch Pflanzeneinträge gemacht, die mit Hilfe der Handschriften leicht auseinandergehalten werden können. Danach enthält das Herbar an getrockneten Pflanzen:

Von Georg Kirchen (Leipziger Sammlung)	1018	Stück
Vom Autor der Handschrift 1	2	„
Vom Autor der Handschrift 2 (Jenenser Sammlung) . .	59	„
Vom Autor der Handschrift 3	251	„

Die Anordnung der Leipziger Sammlung scheint auf den ersten Blick eine willkürliche zu sein. Bei genauerer Prüfung merkt man aber, daß dem alten Floristen eine Art natürlichen Systems vor-

Probeseite des Herbars.

Nach einer photographischen Aufnahme von J. W. Mathes

Die alten Namen (Osmunda und Filix florida), sowie die Bemerkung am Fuß der Pflanze sind von G. Kirchen, die übrigen Namen von C. Chr. H. Schleiermacher geschrieben.

geschwebt haben muß. Monokotyledonen und Dikotyledonen sind einigermaßen von einander geschieden, auch stehen sonst wohl hier und da Familien- oder Klassenangehörige mit scharf ausgeprägtem Verwandtschaftscharakter beieinander, wie Umbelliferen, Papilionaceen, Farne etc. Diese Anordnung ist, wie ich feststellen konnte, dem ersten Versuch eines natürlichen Pflanzensystems entlehnt, welches Lobelius im Jahre 1576 seinen Adversariis[1]) zu Grunde gelegt hat. Zwischen je zwei Pflanzenabteilungen hat der Verfasser leere Blätter übrig gelassen, die von den späteren Bearbeitern häufig mit neuen Pflanzen beklebt wurden. Dasselbe ist zum Schluß der Fall.

Kirchen hat seine Pflanzen „exoticae quam vulgares" bei Leipzig gefunden. Nähere Standortsangaben fehlen. Es ist daher unmöglich, eine zuverlässige Trennung der um Leipzig wild gewachsenen von den in Gärten oder Aeckern kultivierten Pflanzen vorzunehmen, um so einen genaueren Einblick in die Leipziger Flora ums Jahr 1600 zu gewinnen. Das ist recht schade, zumal uns bis jetzt, abgesehen von einigen Beobachtungen des Valerius Cordus, wenig diesbezügliche Nachrichten bekannt geworden sind. Der Versuch einer auf pflanzengeographischen Erwägungen fußenden schätzungsweisen Abgrenzung würde etwa folgendes Aussehen haben:

a) Kultivierte Arten: Von den Pflanzen der Leipziger Sammlung sind in Garcke's Flora von Deutschland (1903), die auch Böhmen berücksichtigt, eine ganze Anzahl nicht enthalten bezw. werden ausdrücklich als kultiviert aufgeführt, wie Getreide, Futterpflanzen etc. Die nächstgelegenen Grenzen ihrer natürlichen Areale sind von Leipzig so weit entfernt, daß eine Berührung mit Leipziger Gebiet im Verlauf der letzten 300 Jahre ausgeschlossen ist. Kirchen hat diese Pflanzen also ohne Zweifel in Gärten und Aeckern kultiviert gesammelt, hauptsächlich wohl in dem seit der Regierung des Kurfürsten Moritz[2]) bestehenden botanischen Garten. Die meisten von ihnen waren nach den Kräuterbüchern von Tabernaemontanus[3]) und Matthioli[4]) offizinell. Es ist nicht ohne Interesse, sie, deren Kultur in Deutschland um die Wende des XVI. Jahrhunderts durch das Enthaltensein im Kirchen'schen Herbar dargetan wird, kennen zu lernen; es sind: Adiantum Capillus Veneris L., Gymnogramme

[1]) Matthias Lobelius, Stirpium adversaria nova. 1576.

[2]) Schorler, hist. Einl. zu O. Drude's: Der hercynische Florenbez. in Veg. d. Erde. Leipzig 1902.

[3]) D. Jakobus Theodorus Tabernaemontanus, New vollkommen Kräuterbuch. Herausgegeben von H. Baulein, Basel 1664.

[4]) D. Petrus Andreas Matthioli, Kreutterbuch. Herausgegeben von J. Camerarius, Frankfurt a. M. 1600.

Marantae Mett., Asphodelus luteus L., Lilium candidum L., Ruscus aculeatus L., R. Hypoglossum L., Smilax aspera L., Crocus sativus All., Arum Dracontium L., Cyperus esculentus L., Andropogon Schoenanthus L., Sorghum vulgare L., Urtica pilulifera L., Ficus Carica L., Amarantus tricolor L., Celosia cristata L., C. coccinea L., Mirabilis Jalapa L., Coronaria tomentosa L., Illecebrum capitatum L., Laurus nobilis L., Helleborus niger L., Nigella sativa L., Delphinium Ajacis L., D. Staphisagria L., Aconitum Anthora L., Hypecoum procumbens L., Platycapnos spicatus Bernh., Iberis odorata L., I. umbellata L., Peltoria alliacea L., Brassica Eruca L., Lunaria annua L., Capparis spinosa L., Cistus salvifolius L., Hypericum hircinum L., H. Androsaemum L., Tamarix gallica L., Malva crispa L., Lavatera tremestris L., Abutilon Avicennae Gärtner, Geranium gruinum L., Erodium moschatum l'Hérétier, Citrus Aurantium L., Zygophyllum Fabago L., Tribulus terrestris L., Cardiospermum Halicacabum L., Rhus Coriaria L., Euphorbia Peplus L., E. Myrsinites L., E. Paralias L., E. Characias L., Mercurialis tomentosa L., Ricinus communis L., Scandix odorata L., Sium Sisarum L., Ammi majus L., Oenanthe pimpinelloides L., Laserpitium Chironum L., Tordylium syriacum L., Smyrnium Olusatrum L., S. perfoliatum L., Bupleurum falcatum L., B. rigidum L., Ligusticum peloponnesiacum L., B. macedonicum L., Lagoecia cuminoides L., Ferula Narthex Boissier, F. communis L., F. nodiflora L., F. Ferulago L., Thapsia villosa L., T. Asclepium L. (?), Myrtus communis α romana L., M. communis β tarentina L., Daphne Tartonraira L., Elaeagnus angustifolius L., Lotus ornithopodioides L., Astragalus hamosus L., A. Glaux L., Glyceria glabra L., Coronilla Securidaca L., Hippocrepis unisiliquosa L., Psoralea bituminosa L., Spartium junceum L., Phaseolus multiflorus L., Ceratorina Siliqua L., Aristolochia rotunda L., Coris Monspeliensis L., Plumbago europaea L., Statice sinuata L., Diospyros Lotus L., Styrax officinale L., Olea europaea L., Phyllirea angustifolia L., Nerium Oleander L., Periploca Graeca L., Asclepias nigra L., Convolvulus hederaceus L., C. Scammonia L., Heliotropium europaeum L., Solanum Melongena L., S. pseudo-capsicum L., Capsicum annuum L., Mandragora officinalis L., Lavandula Stoechas L., Mentha cervina L., Teucrium Polium L., T. latifolium L., T. flavum L., T. Iva L., Ocinum Basilicum L., O. minimum L., Molucella laevis L., M. spinosa L., Phlomis Herba Venti L., Ph. fruticosa L., Salvia Horminum L., Origanum Heracleoticum L., O. Dictamnus L., Melissa officinalis L., Dracocephalum Moldavica L., Sidiritis syriaca L., Globularia Alypum L., Acanthus mollis L., A. spinosus L., Vitex Agnus castus L., Plantago Psyllium L., P. Cynops L., Campanula Medium L., Valeriana Phu L.,

Scabiosa stellata L., Sc. alpina L., Sc. cretica L., E. viscosum L., Ambrosia maritima L., Helianthus multiflorus L., Diotis candidissima Dest., Achillea tomentosa L., A. Ageratum L., A. Chamaecyparissus Rchbg. fil., Artemisia caerulescens L., Tannacetum annuum L., Chrysanthemum coronarium L., Cineraria maritima L., Cnicus benedictus L., Centaurea Centaurium L., Lampsana stellata L., Lampsana Zacintha L., Crepis rubra L.

Aber auch Pflanzen mit deutschem Indigenat hat Kirchen um Leipzig kultiviert vorgefunden, nämlich solche Arznei- und Ziergewächse, deren heutige Verbreitungsbezirke ein spontanes Vorkommen um Leipzig zu jener Zeit unwahrscheinlich machen. Hierher gehören: Ceterach officinarum L., Asplenium Adiantum nigrum L., Veratrum nigrum L., V. album L., Obione portulacoides Moq., Glaucium sp., Archangelica officinalis Hoffm., Meum athamanticum L., Statice Limonium L., sowie: Muscari sp., Echinops sphaerocephalus L. etc. Einige Pflanzen, wie Fucus vesiculosus L. und Allosarus crispus Bh. dürften als Geschenke anzusehen sein, ähnlich wie das Seseliblatt auf Seite 626 des Herbars, von dem der Verfasser angibt, daß es sein Lehrer, Dr. Landgraf, aus Italien mitgebracht habe.

b) Wild gewachsene Arten: Alle übrigen Pflanzen, etwa die Hälfte der Sammlung, sind wildwachsend in der Umgegend von Leipzig vorgekommen. Wie groß wir uns den Radius dieser Umgegend zu denken haben, ist ungewiß, doch scheint nach einer freundlichen Mitteilung des Herrn Prof. Dr. Drude in Dresden, des besten Kenners der Osthercynia, eine Anzahl von Arten, welche heute noch um Halle und Weißenfels, nicht aber um Leipzig vorkommen, darauf hinzudeuten, daß der Verfasser seine Exkursionen bis in den benachbarten Saalebezirk ausgedehnt habe. Hierher gehören: Cypripedium Calceolus L., Salsola kali L., Biscutella laevigata L., Linum tenuifolium L., Marrubium creticum Mill., M. peregrinum var. α L., Globularia vulgaris. Sie mit dem botanischen Garten in Leipzig in Verbindung zu bringen, liegt keine Veranlassung vor, da sie weder Arznei- noch Zierpflanzen waren. Dasselbe gilt von Iris spuria L. und Gypsophila laevigata L. Beide werden zwar heute nicht mehr im Saaleland gefunden, wohl aber gibt Ratzenberger[1]) im Jahre 1560 für erstere als Standort Schulpforta „an einem feuchten See" an, während letztere heute im Warte-Netzebezirk bis an den Nordrand des Saalehügellandes vordringt, ohne in den Saalebezirk einzutreten, „trotzdem derselbe wegen seines sandigen Charakters sehr geeignet wäre[2])".

[1]) Keßler, das älteste und erste Herbarium Deutschlands. Kassel, 1870.

[2]) Schulz, Vegetationsverh. d. Umgeg. von Halle in Mitt. d. Vereins f. Erdk. Halle a. S., 1887.

Beide Pflanzen werden daher vom Verfasser wohl wildwachsend im Saaleland gesammelt worden sein.

Gegenwärtig noch heimisch in der Umgegend von Leipzig sind nach O. Kuntze's Taschenflora von Leipzig[1]), die einen Umkreis von 4 Meilen behandelt, nach Abzug der unbestimmbaren Nummern, 457 Arten des Kirchen'schen Herbars, hierunter manche für die Leipziger Flora heute noch[2]) charakteristische Art: Euphorbia palustris L., Pulmonaria angustifolia L., Cirsium bulbosum DC., Inula germanica L., I. hirta L., Thalictrum flavum L., Pulsatilla vulgaris Mill., Malva rotundifolia L., Trollius europaeus L., Spiraea Filipendula L., Spiranthes autumnalis Rich., Orchis militaris L., Gladiolus paluster Gaud., Tetragonolobus siliquosus Roth, Anthericum Liliago L., A. ramosum L., Iris germanica L., Gentiana cruciata L., Peucedanum Cervaria L., P. officinale L., Pulicaria dysenterica L., Phyteuma orbiculare L., Geranium sanguineum L., Chrysanthemum corymbosum L., Dipsacus pilosus L. Es ist anzunehmen, daß auch der Verfasser diese Arten wildwachsend angetroffen hat mit Ausnahme von Datura Stramonium L. und Oxalis corniculata, welche erst gegen Ende des 17. Jahrhunderts bei uns eingewandert sind, von Kirchen also in Gärten gesammelt worden sein müssen.

Etwa 40 Arten sind, soweit sie nicht dem Saalegebiet entstammen, aus der Umgegend von Leipzig verschwunden. Das wird für einen Teil derselben von J. C. G. Baumgarten[3]) in seiner Flora Lipsiensis vom Jahr 1790 unter Angabe der Standorte bezeugt, nämlich von: Botrychium Lunaria Sw., Osmunda regalis L., Allium carinatum L., A. vineale L., Atriplex laciniatum L., Suaeda maritima Dum., Dianthus prolifer L., Clematis recta L. (?), Adonis vernalis L., Sisymbrium strictissimum L., Laserpitium latifolium L. (nach Kuntze [1867] noch im Bienitz, nach E. Reiche [1882] ausgestorben), Orlaya grandiflora Hoffm., Trapa natans L. (nach Kuntze noch in Schimmels Teich, nach E. Reiche ausgestorben), Potentilla recta L., Cicer arietinum L. (?), Ervum Ervilia L., Lathyrus latifolius L., L. sativus L., Verbascum Blattaria L., Ajuga Chamaepitys Schr., Teucrium Chamaedrys L., T. Botrys L., Achillea nobilis L., Centaurea phrygia L., Centaurea montana L., Carlina acaulis L., Conyza squarrosa L. So lehrt die Leipziger Sammlung, indem sie eine Reihe von Standortsangaben des nicht als sonderlich

---

[1]) O. Kuntze, Taschenflora v. Leipzig. Leipzig, 1867.

[2]) Dr. E. Reiche, Flora von Leipzig. Isis, 1886.

[3]) J. C. G. Baumgarten, Flora Lipsiensis, sistens plantas in agris circuli Lipsici tam sponte nascentes quam frequenter cultas. Lips, 1790.

zuverlässig geltenden J. C. G. Baumgarten bestätigt, daß aus der Flora von Leipzig im Verlauf der letzten Jahrhunderte mancher Bürger verschwunden und dadurch eine merkliche Veränderung derselben bewirkt hat.

Der Autor der Handschrift 1 hat dem Herbar nur 2 Pflanzen eingefügt, beide ohne Standortsangabe, nämlich Amaranthus candatus und eine Linum-Art.

Die Zahl derjenigen Pflanzen, welche vom Autor der Handschrift 2 herrühren, beträgt 57. Auch sie entbehren sowohl der Standortsbezeichnungen als einer Angabe des Sammelbezirks. Benannt sind sie, wie ich durch Namenvergleichung festgestellt habe, nach B. Rupp, Flora Jenensis. 2. Auflage, Frankfurt und Leipzig 1726. Auch sind sämtliche Arten, welche der Autor aufgelegt hat, selbst die Exoten, in der genannten Flora als um Jena wildwachsend bezw. in Gärten gezogen aufgeführt. Häufig wird ein Rivin'sches Klassifizierungsprinzip zitiert, welches außer Rupp auch Hermann Friedrich Teichmeyer, um jene Zeit Professor der Botanik in Jena, in seinen Schriften[1]), vermutlich also auch in seinen Vorlesungen benützt hat. Diese Tatsachen zusammen mit historischen Gründen (siehe im geschichtlichen Anhang) machen es wahrscheinlich, daß die fraglichen Pflanzen jenenser Ursprungs und von dem Studenten der Medizin und Schüler Teichmeyers, Johann Georg Christian Schleiermacher, in der Zeit von 1727—1728 gesammelt worden sind. Eine Wiedergabe ihrer Namen hat keinen Zweck, da sie gegenüber den Rupp'schen Funden nichts Neues bieten und, wie mir Herr Apotheker Max Schulze in Jena freundlichst mitteilt, auch heute noch um Jena vorkommen.

Der Autor der Handschrift 3 ist, wie ich durch Schriftvergleichung feststellen konnte, Carl Christian Henrich Schleiermacher[2]), der jüngere Bruder des vorigen. Er hat in der Zeit von 1729—1781 das Herbar um rund 250 Pflanzen bereichert, darunter folgende mit Standortsangabe:

112[3]) Chondrilla juncea L. „In der Landwehr, August", bei Darmstadt.
152. Datura Stramonium L. „In ruderibus, Darmstadt, Juni".

[1]) H. F. Teichmeyer, Institutiones botanicae, seu brevis in rem herbariam introductio. Jenae 1731.

[2]) Auf Schleiermacher bin ich gekommen, indem ich die Pflanzenzettel ablöschte und ihre Rückseite untersuchte. Dabei zeigte sich, daß der Verfasser zerschnittene alte Briefumschläge benützt hatte, die nach ihrer Wiederzusammensetzung die Adresse des landgräflich hessischen Leibarztes Schleiermacher in Darmstadt in französischer Sprache ergaben.

[3]) Seitenzahl im Herbar. Der Schleiermacher'sche Text in „ ".

190. Spiranthes autumnales Rich. „Hinter dem Draht bei Dianaburg, September", bei Darmstadt.
190. Ein Baumblatt mit der Bezeichnung „Carlsruh".
937. Lemna minor L. „1761 d. 11. Dezember S. D. G." Der Zeit nach in Alsfeld gesammelt (s. geschichtlichen Anhang).
946. Cupressus disticha etc. „Braunshardt" bei Darmstadt.
947. Clethra alternifolia L. „Braunshardt".
953. Prunus Mahaleb L. „Hortus principissae", Herrengarten in Darmstadt. „Principissae", weil er in seiner jetzigen Gestalt von der Herzogin Caroline angelegt worden ist (1766)[1]).
956. Crataegus Aria L. „Auf der Spitze des Berges hinter dem Römerhaus". Lokalität im ehemals Kametzky'schen Garten am Marktplatz in Darmstadt, der sich bis hinter das benachbarte Römer'sche Haus erstreckte.
960. Quercus Robur L. „Hortus Buchneri". Darmstadt, Rheinstraße (jetzt Bergsträsser'sches Haus mit Garten).
976. Lonicera Caprifolium L. „Landgravia". Der Verfasser hat die Pflanze von der Landgräfin Caroline erhalten, wie es mehrfach[2]) zum Zweck der Bestimmung geschah.
1026. Commelina tuberosa L. „Hortus Kametzky Juli 1769". Garten hinter dem Haus des ehemaligen Ministers Kametzky von Elstibor am Marktplatz in Darmstadt; es zeichnete sich durch eine gute Orangerie aus.
1040. Daphne Cneorum L. „In horto principissae".
1085. Quercus Phellos L. „Braunshardt".
1092. Coffea arabica L. „Carlsruhe".
— Eine Anzahl von Gartenpflanzen mit der Bezeichnung „Buchner".

Die übrigen in der Handschrift 3 bezeichneten Pflanzen stammen jedenfalls aus Jena, Oberhessen und Darmstadt, doch fehlen Standortsangaben. Ich sehe daher auch hier von einer Aufzählung ab.

Die wissenschaftliche Bedeutung des Herbars liegt in demjenigen Teil, der die von G. Kirchen eingelegten Leipziger Pflanzen enthält. Sie ist in erster Linie eine geschichtliche. Daneben aber auch eine pflanzengeographische, denn wir kennen den engbegrenzten Sammelbezirk. Damit gewinnt das Kirchen'sche Herbar den Wert einer

---

[1]) Walter: Darmstadt, wie es war und wie es geworden. Ich habe mit Hilfe dieses Werkes die Bestimmung der alten Darmstädter Lokalitäten vorgenommen.

[2]) Familienannalen des Hauses Schleiermacher, im Besitz des Herrn Professor Schleiermacher in Aschaffenburg.

Lokalflora und zwar der ältesten von Leipzig, welche die bisher dafür angesehene Supellex botanica von P. Amman[1]) aus dem Jahre 1675 um 69 Jahre an Alter übertrifft.

Das Herbar wurde, wie das Titelblatt besagt, in den Jahren 1600—1606 von dem Studenten der Medizin, Georg Kirchen, in Leipzig angelegt. Wie aus derselben Quelle hervorgeht, war der Verfasser Wettringer und soll im Jahre 1623 gestorben sein. In der Universitätsmatrikel von Leipzig ist über Georg Kirchen nichts zu erfahren; wahrscheinlich wurde der Eintrag seines Namens infolge der Nachlässigkeit eines Schreibers vergessen. Ebensowenig ist in den Nachschlagewerken von Strieder, Jöcher, Kalckhof und Pritzel über Kirchen eine Notiz enthalten. Wohl aber fand sich in der Universitätsbibliothek zu Leipzig durch freundliche Vermittelung des Herrn Bibliothekars Günter unter den Panegyrici Lipsienses, das sind lateinische Gesänge zu Ehren neu kreierter Magister, ein Georg Kirchen gewidmetes Gedicht mit der Anmerkung, daß er am 26. Januar 1604 unter dem Rektorat von Z. Schilter zum Magister befördert sei. Da das Gedicht für die Kenntnis seines Bildungsganges die einzige Quelle und somit von größter Wichtigkeit ist, so gebe ich es im Wortlaut wieder:

X Georgis Kirchen.
Pripolitano Franco.

Es decimus: decumana tibi Sors favit, et aptos
Ductores studiis praebuit usque tuis.
Visis Onoldini, svasu patris, ostia culta
Gymnasii, doctis ostia clara viris.
Hîc tibi Conradus[2]), Rollwageniusque[2]) paratâ
Thesauros Latii pandit uterque fide.
Ut verò vidêre tuum majoribus aptum
Esse animum Philyram[3]) cum patre adire monent.
Hanc vix attigeras, Medicâ clarissimus arte
Dorerus[4]) grato te fovet hospitio:
Noscere te stellas, varias et noscere plantas
Discipulum mirâ decteritate docet.

[1]) Paul Amman, Supellex botanica, hoc est: Enumeratio plantarum, quae non solum in horto medico Academiae Lipsiensis sed etiam maliis circa urbem viridariis pratis ac sylvis etc. progerminare solent. Lips. 1675.

[2]) Lehrer am Gymnasium zu Ansbach.

[3]) Leipzig.

[4]) Aerzte, nicht Professoren.

Dresdam ubi concessit, Ruta poscente beatam
Dorerus Medici Duxque caputque chori:
Non fuit inferior Landgravi[1]) cura fidesque,
Cuius Paeoniam Lipsia novit opem.
Voce etenim vivâ placidus, multisque magistris
Juvit conatus inde subinde tuos:
Seu physicas causas, seu plantae inquirere vires,
Corpora seu placuit secta videre virûm.
Nec tibi quae solers Friderici[2]) industria pridem
Tradidit, exiguae pondera laudis habent.
Di tantis haec tanta viris benefacta rependant,
Et fauste titulos, quos capit ire sinant.

Der Panegyricus nennt Georg Kirchen einen Prichsenstädter, während er selbst sich auf dem Titelblatt des Herbars als Wettringer bezeichnet. Eine Nachforschung im Prichsenstädter Kirchenbuch ergab, daß Georg Kirchen nicht in Prichsenstadt geboren, sondern mit seinem Vater, dem Diakon Valentin Kirchen, dorthin im Jahr 1591 verzogen ist. Als sein Geburtsort muß also Wettringen, entsprechend der Angabe des Titelblattes, in Geltung bleiben und zwar, da der Panegyricus ihn als Franken bezeichnet, nicht etwa das westfälische, sondern eines der beiden fränkischen Dörfer dieses Namens. Im Kirchenbuch des mittelfränkischen Wettringen, welches bis 1579 zurückreicht, kommt nach einer amtlichen Nachricht von dort der Name Kirchen nicht vor, daher bleibt für die Feststellung von Georg Kirchens Geburtsort nur eine Möglichkeit übrig, nämlich: Wettringen in Unterfranken. Einen positiven Beweis kann ich hierfür nicht erbringen, da die Kirchenakten dieses Ortes (zur katholischen Pfarrei Aydhausen gehörig) nur bis Ende des 17. Jahrhunderts reichen. Aus diesem Grunde läßt sich über Kirchen's Geburtsjahr auch nur eine Wahrscheinlichkeitsrechnung anstellen. Im Taufregister zu Prichsenstadt erscheint er 1597 zum ersten Mal als Pate. Er kann also, da niemand vor seinem 14. Lebensjahr als Pate fungieren durfte, nicht nach 1583 geboren sein. Aber auch nicht viel früher, da man ihn, den Honoratiorensohn, sonst wohl früher als Paten herangezogen hätte. Sein Geburtsjahr muß daher um 1582 angenommen werden. Von Prichsenstadt ging Kirchen aufs Gymnasium nach Ansbach, von dort, wahrscheinlich im Jahre 1600, auf die Universität Leipzig, wo er bei den Aerzten Dorerus und Landgraf gastliche Aufnahme und Förderung in den Wissenschaften erfuhr. Beider Namen sind im

[1]) Aerzte, nicht Professoren.
[2]) Professor der Physik, griechischen Sprache und Eloquenz.

Herbar verewigt, der des ersteren bei der Benennung einer Pflanze (Daucus creticus Doreri = Orlaya grandiflora Hoffm., Seite 599), der andere bei der Fundortsbezeichnung eines Seseliblatts auf Seite 626, wo Dr. Landgraf als Sammler angegeben wird.

Wann Georg Kirchen Leipzig verlassen und wohin er sich gewandt hat, habe ich nicht feststellen können. Nach einer von unbekannter Hand herrührenden Notiz auf dem Titelblatt soll er im Jahre 1623 gestorben sein, wo? ist nicht angegeben. Allein die Tatsache, daß das Herbar etwa 100 Jahre später in Jena auftaucht, legt die Vermutung nahe, daß der Verfasser hier gestorben sei. Seinen Namen habe ich nun zwar in den Jenenser Kirchenakten nicht finden können, wohl aber ist mir anstatt eines Magisters Georg Kirchen ein Magister Georg Kirchner begegnet, der in der Sterbematrikel unter dem 26. Dezember 1632 aufgeführt ist. Auch soll der Betreffende nicht Wettringer, sondern Nürnberger gewesen sein. Wenn man eine Identität beider Personen annehmen will, mußte ein Irrtum sowohl in der Angabe des Todesjahres auf dem Titelblatt des Herbars, als auch des Geburtsortes und Namens im Jenenser Kirchenbuch vorliegen. Was den letzten Punkt betrifft, so steht fest, daß zu jener Zeit eine und dieselbe Person sich bald Kircher, bald Kirchner schrieb[1]). Da dürfte auch die gelegentliche Lesart Kirchner für Kirchen plausibel erscheinen. Ein Irrtum in der Angabe des Geburtsortes will ebenfalls nicht viel heißen. Finden wir doch schon in den Panegyrici Lipsienses Georg Kirchen als „Pripolitanus" statt „Wettringensis" verzeichnet. Außerdem muß man bedenken, daß die Kirchenbücher jener Zeit zuweilen recht flüchtig geführt wurden. Herr Jähnert in Jena, dem ich die Nachrichten aus den dortigen Kirchenakten verdanke, teilt mir mit, daß, besonders zur Zeit der Pest, namenlose Einträge, wie: „ein Knecht", „ein frembder Student" nichts seltenes seien. Was schließlich das Todesdatum auf dem Titelblatt des Herbars betrifft, so sind in der erwähnten Notiz mehrere Worte durchstrichen, z. B. das Wort „August", so daß man den Eindruck gewinnt, Schreiber sei des Datums nicht sicher gewesen. Dieser Eindruck befestigt sich angesichts des Umstandes, daß die Todesnotiz ihrer Handschrift nach lange nach Kirchen's Ableben dem Herbar eingefügt, also nicht nach der Erinnerung eines Zeitgenossen, sondern nach der Ueberlieferung niedergeschrieben worden ist. Da schließlich zur Bewirkung des Irrtums in der Jahreszahl nur deren einzelne Ziffern umgesetzt zu werden brauchten, so ist mit einiger Wahrscheinlichkeit

[1]) Mitteilung des Direktoriums des Germanischen Museums in Nürnberg.

anzunehmen, daß Georg Kirchen nicht im Jahre 23, sondern 32 gestorben ist und zwar in Jena.

Der nächste Bearbeiter, dessen Spuren uns im Herbar entgegentreten, ist der Autor der Handschrift 1. Leider habe ich über seine Persönlichkeit nichts ermitteln können. Daß er im 17. Jahrhundert gelebt hat, scheint mir aus der Handschrift und den zitierten Schriftstellern hervorzugehen.

Es folgt der Autor der Handschrift 2, Johann Georg Christian Schleiermacher. Er war der älteste Sohn des hessischen Leibarztes Dr. Georg Ludwig Schleiermacher in Lauterbach[1]), studierte in Jena Medizin und kam hier im Jahre 1728 auf einer botanischen Exkursion, die Prof. Teichmeyer leitete, durch einen Unglücksfall ums Leben. Höchst wahrscheinlich ist er der Sammler der Jenenser Pflanzen und derjenige Inhaber des Herbars, von dem es sein jüngerer Bruder durch Erbschaft erhalten hat.

Dieser, Carl Christian Henrich Schleiermacher[1]), ist der letzte Redakteur des Herbars. Im Jahre 1710 in Lauterbach in Oberhessen geboren, absolvierte er 1729 das Pädagogium in Darmstadt und beschäftigte sich noch in demselben Jahre unter Leitung eines Verwandten zum ersten Mal mit Botanik, ich nehme an: auch mit dem Herbar, welches er neu einbinden und auf dem Deckel mit den Initialen seines Namens: C.[2]) C. H. S. und der Jahreszahl 1729 versehen ließ. Daß dieses so bald nach dem Tode seines Bruders geschah, scheint mir ein Anzeichen dafür zu sein, daß er es von ihm ererbt hat. So erklärt sich auch zwanglos die Uebersiedelung des Herbars, welches unverkennbare Zeugen der Jenenser Flora beherbergt, von Jena nach Darmstadt, ohne daß sein Besitzer noch in Jena gewesen war. Dorthin ging er erst im folgenden Jahr (1730), studierte in Jena Medizin, promovierte 1736 in Gießen, wurde 1741 als Physikus nach Alsfeld und 1764 als Leibarzt in Darmstadt berufen, wo er 1781 starb. Ihm verdanken wir das meiste in der Erhaltung des interessanten Herbars. Er hat ihm die Bauhin'schen und die Linné'schen Namen eingefügt und damit in dessen Geschichte die Brücke von der alten Zeit zur neuen geschlagen. Wohin das Herbar nach Schleiermacher's Tode geriet, habe ich nicht ermitteln können, jedenfalls war es im verflossenen Jahrhundert lange im Besitz der Familie des Herrn Architekten Müller in Darmstadt, der es vor einigen Jahrzehnten dem Großh. Ludwig Georg-Gymnasium daselbst zum Geschenk machte.

---

[1]) Familienannalen des Hauses Schleiermacher.

[2]) Der erste Buchstabe ist jetzt verschwunden.

Bei der Bestimmung einer Anzahl schwer zu erkennender Herbarpflanzen durfte ich den Beistand des Herrn Prof. Dr. H. Schenk in Darmstadt erbitten. In historischen Fragen, namentlich in solchen der hessischen Beamtengeschichte, hat mich Herr Pfarrer D. Dr. Diehl in Hirschhorn beraten. Durch Erteilung archivarischer Auskünfte erfuhr meine Arbeit Förderung außer in den im Text und in den Fußnoten benannten Fällen seitens der Herren Beamten der Großh. Hofbibliothek in Darmstadt, und der Großh. Universitätsbibliothek in Jena, des Herrn Archivdirektors Dr. Freiherrn von Schenk zu Schweinsberg und der Herren Pfarrer Aspacher in Prichsenstadt, Grießhammer in Wettringen (Mittelfranken) und v. Ising in Aydhausen. Sämtlichen Herren sei auch an dieser Stelle mein verbindlichster Dank ausgesprochen.

Mitteilung aus der pharmazeutischen Abteilung des chemischen Instituts der Universität Greifswald.

Die Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure auf jodometrischem Wege.

Von M. Scholtz.

(Eingegangen den 6. XI. 1905)

Die maßanalytische Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure hat sich bisher nicht einzubürgern vermocht, obwohl ein einfaches und genaues Verfahren namentlich dort, wo es sich um die Ausführung einer größeren Zahl von Analysen neben einander handelt, gegenüber dem gewichtsanalytischen eine bedeutende Zeitersparnis bedeuten würde. Während der Chlorgehalt des Wassers innerhalb weniger Minuten auf titrimetrischem Wege bestimmt wird, wird die Bestimmung der Schwefelsäure, wenn sie unerläßlich ist, wie bei der Analyse des Kesselspeisewassers, gewichtsanalytisch ausgeführt. Die Ausfällung der Schwefelsäure durch Barymchlorid und die Bestimmung des im Ueberschuß zugesetzten Baryums durch Fällung als Karbonat, Auflösung des Karbonats in Normalsalzsäure und Rücktitration hat sich keine Freunde erworben, vermutlich weil das quantitative Auswaschen des Niederschlages zeitraubend ist und die Methode demnach gegenüber der gewichtsanalytischen Bestimmung kaum noch Vorteile bietet, außerdem berücksichtigt sie aber auch nicht die Umsetzung zwischen Baryumsulfat und Natriumkarbonat. Es sind infolge dessen wiederholt Abänderungen dieser Methode vorgeschlagen worden, so noch in

jüngster Zeit von Blacher und Koerber[1]), die aber das quantitative Auswaschen des Niederschlages nicht vermeiden, und auch sonst wenig einfach erscheinen. Auch an Versuchen, das im Ueberschuß zugesetzte Baryum auf andere Weise zu bestimmen, hat es nicht gefehlt. So wurde schon 1862 von Wildenstein[2]) eine Methode angegeben, die darauf beruht, daß die Schwefelsäure durch eine Chlorbaryumlösung von bekanntem Gehalt ausgefällt und der Ueberschuß des Baryums mit Kaliumchromatlösung zurücktitriert wird. Es soll hier Kaliumchromatlösung ebenfalls im Ueberschuß zugegeben und mit der Chlorbaryumlösung bis zur Entfärbung der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit zurücktitriert werden. Die Entfärbung der wässerigen Lösung dient als Endreaktion. Die Beleganalysen, die Wildenstein angibt, zeigen mit den theoretischen Werten z. T. beträchtliche Differenzen, da er aber die Methode nur für technische Zwecke ausarbeitete, so genügte ihm ihre Genauigkeit. Daß sie keine sehr große sein kann, beruht wohl einmal auf der in Vorschlag gebrachten Art der Erkennung der Endreaktion, sodann aber darauf, daß die theoretischen Grundlagen des Verfahrens nicht einwandsfrei sind. Wildenstein ging von der Anschauung aus, daß die Schwefelsäure durch das Baryum zur Abscheidung gelangt, daß die hierauf zugegebene Chromatlösung das überschüssige Baryum ausfällt und mithin die im Ueberschuß zugesetzte Menge des Baryums für den Verbrauch an Chromatlösung bestimmend ist. Diese Auffassung des Vorganges wäre richtig, wenn Kaliumchromat auf das vorher ausgefällte Baryumsulfat ohne Einwirkung wäre, tatsächlich findet aber zwischen Baryumsulfat und Kaliumchromat eine Umsetzung statt. Mischt man gleiche Volumina äquivalenter Lösungen von Kaliumsulfat und Baryumchlorid, so enthält die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit weder Baryum noch Schwefelsäure. Läßt man nun hierzu eine Kaliumchromatlösung von bekanntem Gehalt fließen, schüttelt, filtriert und bestimmt in einem aliquoten Teile des Filtrats das Chromat auf jodometrischem Wege, so stellt sich heraus, daß sich nicht mehr die ganze angegebene Menge des Chromats in Lösung befindet, was der Fall sein müßte, wenn zwischen Baryumsulfat und Kaliumchromat keine Reaktion stattfände. Es hat sich also ein Teil des Baryumsulfats in Baryumchromat verwandelt, während eine entsprechende Menge der Schwefelsäure als Kaliumsulfat in Lösung gegangen ist.

Das neutrale Kaliumchromat reagiert in salzsaurer Lösung mit Jodkalium nach der Gleichung:

$$K_2CrO_4 + 3\,KJ + 8\,HCl = CrCl_3 + 5\,KCl + 3\,J + 4\,H_2O.$$

[1]) Chem.-Ztg. 1905, 722.

[2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1, 323.

Um nun mit Lösungen zu arbeiten, die der $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung äquivalent sind, stellte ich sowohl aus Kaliumchromat, wie aus Baryumchlorid, wie aus Kaliumsulfat Lösungen her, die je $^1/_{20}$ Grammmolekel eines dieser Salze im Liter enthalten. Demnach enthielt

die Kaliumchromatlösung 6,4806 g K_2CrO_4 im Liter,
die Baryumchloridlösung 8,1456 „ $BaCl_2 + 2H_2O$ im Liter,
die Kaliumsulfatlösung 5,8120 „ K_2SO_4 im Liter.

In ein 100 ccm-Kölbchen wurden 10 ccm der Sulfatlösung und 20 ccm der Barymlösung gegeben und nach dem Umschütteln 20 ccm der Chromatlösung hinzugefügt. Es wurde jetzt zur Marke aufgefüllt, durch ein dichtes Filter filtriert, vom Filtrat 50 ccm abpipettiert und das darin befindliche Chromat jodometrisch bestimmt. Hätte keine Einwirkung des Chromats auf das Baryumsulfat stattgefunden, so hätten zur Titration offenbar 5 ccm $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden müssen. Es zeigte sich indessen, daß der Verbrauch ein geringerer war, und zwar nahm der Gehalt der Lösung an Chromat mit der Länge der Einwirkung ab. Die folgende Reihe zeigt die fortschreitende Umsetzung zwischen Kaliumchromat und Baryumsulfat. Geschah die Filtration sofort nach dem Zufügen der Chromatlösung und Auffüllen zu 100 ccm, so erforderte die jodometrische Bestimmung des in 50 ccm des Filtrats enthaltenen Chromats 4,85 ccm Thiosulfatl., geschah die Filtration

nach	16	Stunden,	so	wurde	verbraucht	4,15	„	„
„	48	„	„	„	„	3,25	„	„
„	72	„	„	„	„	3,2	„	„
„	144	„	„	„	„	3,0	„	„

Andererseits wirkt auch Kaliumsulfat auf Baryumchromat ein. Läßt man in ein 100 ccm-Kölbchen je 10 ccm der Kaliumchromat- und der Chlorbaryumlösung fließen, dann nach dem Schütteln 10 ccm der Sulfatlösung, füllt zur Marke auf und filtriert, so sollte das Filtrat, wenn das Sulfat ohne Einwirkung auf das ausgefallene Baryumchromat wäre, gar keine Chromsäure enthalten, hingegen auch hier zeigt sich die mit der Zeit fortschreitende Einwirkung. Es wurden nämlich zur jodometrischen Bestimmung der Chromsäure in 50 ccm des Filtrats verbraucht nach sofortiger Filtration 0,7 ccm Thiosulfatlösung

nach	6	stündiger	Einwirkung			1,3	„	„
„	18	„	„			1,6	„	„
„	72	„	„			1,75	„	„
„	120	„	„			2,2	„	„

Offenbar führt die umkehrbare Reaktion

$$BaSO_4 + K_2CrO_4 \rightleftarrows BaCrO_4 + K_2SO_4$$

mit der Zeit zu einem Gleichgewicht zwischen den vier Verbindungen, das noch näher zu ermitteln ist.

Nachdem so festgestellt war, daß der Chromatgehalt der Lösung sich nicht in einfacher Weise auf das Sulfat beziehen läßt, war es erforderlich, das Baryumsulfat der Einwirkung des Kaliumchromats zu entziehen, um zu einer genauen Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure zu gelangen.

Es ergab sich hiernach der folgende Weg. Die Lösung des Sulfats wird in einem Maßkolben auf dem Wasserbade erwärmt, die heiße Lösung mit einem bestimmten Volumen der oben beschriebenen Chlorbaryumlösung versetzt, das Gemisch noch einige Zeit auf das Wasserbad gestellt, nach dem Erkalten zur Marke aufgefüllt und durch ein trockenes, am besten quantitatives Filter in ein trockenes Gefäß filtriert. Vom Filtrat pipettiert man einen bestimmten Teil ab, versetzt ihn mit einem bestimmten Volumen der obigen Chromatlösung, filtriert wiederum durch ein trockenes Filter und bestimmt in einem vom Filtrat abpipettierten Teile das Chromat jodometrisch.

Zur Feststellung der Genauigkeit der Bestimmung verfuhr ich in folgender Weise: Eine abgewogene Menge ganz reinen Kaliumsulfats wurde in einem 150 ccm fassenden Maßkolben in etwas Wasser gelöst, erwärmt, mit 50 ccm Baryumlösung versetzt, wie beschrieben behandelt, vom Filtrat 100 ccm abpipettiert, mit 50 ccm Chromatlösung versetzt und filtriert. Vom Filtrat wurden 100 ccm mit 10 ccm einer 10%igen Jodkaliumlösung und 10 ccm 15%iger Salzsäure versetzt und das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung bestimmt. 50 ccm Baryumlösung der angewandten Konzentration genügen zur Ausfällung der Schwefelsäure von 0,29 g K_2SO_4.

Bei beträchtlich geringeren Mengen Kaliumsulfat bediente ich mich eines Maßkolbens von 125 ccm und wandte nun je 25 ccm Baryumlösung und Chromatlösung an, verfuhr aber sonst ebenso.

Wichtig ist es, bei der Filtration die zuerst durch das Filter ablaufenden Tropfen wegzuschütten, da sie infolge der vom Filtrierpapier auf die gelösten Salze ausgeübten Adsorption von geringerer Konzentration sind, wie die Gesamtflüssigkeit. Ein günstiger Umstand für die vorgeschlagene Methode ist es, daß Fehler, die etwa durch Verdunstung während des Filtrierens entstehen könnten, sich bei den beiden Filtrationen entgegenwirken. Uebrigens dauert die Filtration, da ja nicht das Abfiltrieren der ganzen Flüssigkeit abgewartet zu werden braucht, nur 2—3 Minuten. Ein Niederreißen von überschüssigem Chlorbaryum durch das ausfallende Baryumsulfat findet infolge der starken Verdünnung der benutzten Baryumlösung, wie die Analysenresultate zeigen, nicht statt. Da die Erkennung der End-

reaktion bei der Jodometrie an Schärfe von keiner anderen maßanalytischen Methode erreicht wird, so lassen die Bestimmungen an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig.

Bei der Berechnung ist zu berücksichtigen, daß man zweimal einen bestimmten Teil des ganzen Volumens abpipettiert hat.

1 ccm der angewandten Baryumlösung entspricht 0,0032 g SO_4. Bedeutet
α = die Anzahl Kubikzentimeter der Sulfatlösung,
β = „ „ „ die jedesmal abpipettiert wurden,
n = „ „ „ Baryumlösung bezw. Chromatlösung, die zugesetzt wurden,
a = die Anzahl Kubikzentimeter $^1/_{10}$ N-Natriumthiosulfatlösung, die bei der Titration verbraucht wurden, so berechnet sich der Gehalt der ursprünglichen Lösung an SO_4 nach folgender Gleichung:

$$g\ SO_4 = \left[n - \frac{\alpha n + n^2 - \frac{a(\alpha + n)^2}{\beta}}{\beta} \right] \cdot 0{,}0032.$$

Diese Formel vereinfacht sich sehr durch die Einsetzung bestimmter Zahlen. Arbeitet man, wie oben angegeben, mit einem 150 ccm-Kolben unter Anwendung von je 50 ccm Ba- bezw. Chromatlösung, und pipettiert jedesmal 100 ccm ab, so ist $\alpha = 100$, $\beta = 100$, $n = 50$. Dann erhält man:

$$g\ SO_4 = (2{,}25\,a - 25) \cdot 0{,}0032.$$

Bei Anwendung eines 125 ccm-Kolbens, Verwendung von je 25 ccm Ba- und Chromatlösung und Abpipettieren von je 100 ccm des Filtrats ist $\alpha = 100$, $\beta = 100$, $n = 25$. Dann erhält man:

$$g\ SO_4 = (1{,}5625\,a - 6{,}25) \cdot 0{,}0032.$$

Die Genauigkeit des Resultats hängt natürlich davon ab, daß die drei benutzten Lösungen, die Baryumlösung, die Chromatlösung und die Thiosulfatlösung mit einander übereinstimmen. Am zweckmäßigsten ist es, von dem leicht völlig rein zu erhaltenden Kaliummonochromat auszugehen, den 30. Teil seines Molekulargewichts = 6,4806 g zu einem Liter zu lösen und sowohl die Baryumlösung wie die Thiosulfatlösung hierauf einzustellen. Die Einstellung der Baryumlösung geschieht in folgender Weise: Man läßt in einen 100 ccm-Kölbchen aus der Bürette 20 ccm Baryumlösung und 30 ccm Chromatlösung fließen, füllt zur Marke auf und filtriert, wobei die ersten durch das Filter gehenden Tropfen wiederum wegzuschütten sind. Vom Filtrat pipettiert man 50 ccm ab und bestimmt das darin vorhandene Chromat mit der vorher auf die Chromatlösung eingestellten Thiosulfatlösung. Stimmen die Baryum- und die Chromatlösung mit einander überein, so müßten offenbar 5 ccm Thiosulfatlösung verbraucht werden. Ist das Resultat ein anderes, so läßt sich leicht berechnen, wie die Baryumlösung auf den richtigen Titer zu bringen ist.

Mit den so eingestellten Lösungen wurden die folgenden Analysen ausgeführt. Ich führe die vier letzten einer großen Reihe von Versuchen an.

0,2156 g K_2SO_4 gelöst, mit 50 ccm Ba-Lösung versetzt, auf 150 ccm aufgefüllt, vom Filtrat 100 ccm mit 50 ccm Chromatlösung versetzt, vom Filtrat 100 ccm zur Titration benutzt. Es wurden hierzu verbraucht 27,7 ccm $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung. Unter Einsetzung von 27,7 für a in der Formel g $SO_4 = (2{,}25\,a - 25) \cdot 0{,}0032$ wurden gefunden 0,1195 g SO_4, berechnet 0,1187 g SO_4.

0,2072 g K_2SO_4 wurden ebenso behandelt. Es wurden verbraucht 26,05 ccm Thiosulfatlösung. Gef. 0,1151 g SO_4, ber. 0,1142 g SO_4.

0,1298 g K_2SO_4 wurden im 125 ccm-Kolben gelöst, mit 25 ccm Ba-Lösung versetzt, zur Marke aufgefüllt, vom Filtrat 100 ccm mit 25 ccm Chromatlösung versetzt, vom Filtrat 100 ccm zur Titration benutzt. Es wurden verbraucht 18,3 ccm Thiosulfatlösung. Wird dieser Wert für a in der Formel g $SO_4 = (1{,}5625\,a - 6{,}25) \cdot 0{,}0032$ eingetragen, so ergibt sich gef. g $SO_4 = 0{,}0715$, ber. g $SO_4 = 0{,}0715$.

0,1181 g K_2SO_4 wurden ebenso behandelt. Der Verbrauch an Natriumthiosulfatlösung betrug 17,4 ccm. Gef. 0,0667 g SO_4, ber. 0,0650 g SO_4.

Handelt es sich um die Bestimmung des Sulfatgehalts eines Wassers, so wird es zur Abscheidung der halbgebundenen Kohlensäure gekocht, nach dem Erkalten auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt und hiervon 100 ccm zur Bestimmung benutzt. Doch empfiehlt es sich hier, etwas andere Verhältnisse anzuwenden, wie in den oben angeführten Beispielen. Es ist nicht zweckmäßig, einen Maßkolben anzuwenden, dessen Volumen dem des angewandten Wassers + dem der zugesetzten Baryumlösung entspricht, da die Flüssigkeit beim Erwärmen zu hoch im Kolbenhals emporsteigt. Ich erwärmte daher die 100 ccm Wasser in einem 125 ccm-Kolben, gab aber nur 10 ccm Baryumlösung zu, was auch bei sehr sulfatreichen Trinkwässern ausreicht, und füllte nach dem Erkalten mit destilliertem Wasser zur Marke auf. 100 ccm des Filtrats wurden wiederum in einen 125 ccm-Kolben gebracht, 10 ccm Chromatlösung zugegeben, mit destilliertem Wasser zur Marke aufgefüllt und vom Filtrat 100 ccm zur Bestimmung benutzt. In der obigen Formel ist dann $\alpha = 115$, $\beta = 100$, $n = 10$. Dann ergibt sich für die Berechnung des Sulfats in 100 ccm Wasser die Gleichung: g $SO_4 = (1{,}5625\,a - 2{,}5) \cdot 0{,}0032$. Für ein Trinkwasser ergab sich nach diesem Verfahren ein Gehalt von 0,0057 g SO_4 in 100 ccm. Demselben Wasser wurden 0,0291 g $K_2SO_4 = 0{,}016$ g SO_4 pro 100 ccm zugefügt, so daß der Gehalt an SO_4 jetzt 0,0217 g für 100 ccm betragen müßte. Es wurden bei der Titration 6,1 ccm Thiosulfatlösung verbraucht, entsprechend 0,0225 g SO_4 in 100 ccm Wasser.

Weitere Bemerkungen über den antiseptischen Wert des Hydrargyrum oxycyanatum.

(Nachtrag.)

Von Dr. K. Holdermann.

(Eingegangen den 13. XI. 1905.)

Nach der Korrektur der Abhandlung S. 600, wurde ich zufällig auf eine Arbeit von B. Köhler aufmerksam, welche sich mit der experimentellen Untersuchung des antiseptischen Wertes neuerer Desinfizientien, speziell des *Hydrargyrum oxycyanatum* befaßt[1]). Der Umstand, daß der Abdruck meiner Abhandlung bereits im November d. Js. erfolgte, macht es wünschenswert, dieselbe durch die Versuchsdaten der Arbeit von Köhler in Gestalt eines Nachtrags zu ergänzen.

Die unerwarteten Ergebnisse, welche die Messung des elektrischen Leitvermögens von Lösungen des Quecksilberoxycyanids im Vergleich zu solchen des Chlorids und des Cyanids gebracht haben, veranlaßten mich, den hohen antiseptischen Wert[2]), den man ersterem Präparat scheinbar unbestritten zuschreibt, stark in Zweifel zu ziehen und bei der allgemeinen Anwendung, die es neuerdings findet, eine experimentelle Untersuchung des antiseptischen Wertes als dringend notwendig zu bezeichnen. Wie berechtigt diese Ausführungen sind, ergibt sich sofort aus den Versuchen Köhler's. Bevor ich auf dieselben näher eingehe, will ich kurz über die Geschichte des Oxycyanids berichten, die mir erst aus der Arbeit Köhler's bekannt wurde. Die Angaben sind alle in der rein medizinischen Literatur enthalten, die mir leider nicht zugänglich war. Die ersten Mitteilungen über Quecksilberoxycyanid stammen hiernach aus dem Jahr 1888 von Chibret[3]), nach dem es sechsmal stärker antiseptisch wirkt als Sublimat. Hierauf basiert wohl die hohe Wertschätzung dieses Desinfiziens. Weitere Forscher, die das Präparat erprobten (v. Sicherer, Schlösser, Hammer, Löb und Warschauer)[4]), äußern sich zwar zufriedenstellend über dasselbe,

[1]) Dissertation Marburg 1905. Sonderabdruck aus der Ztschr. f. Augenheilkunde, Band XIII.

[2]) s. z. B. Mercks Index.

[3]) Jahresber. über Fortschritte der Medizin 1888, I, 358 und 1890, I, S. 389, Ref.

[4]) v. Sicherer, Münch. med. Wchschr. 1900, No. 29, ibid. 1895; Schlösser, Jahresber. f. Ophthalmologie 1903. Ref.; Hammer, Münch. med. Wchschr. 1904, S. 423; Löb, Monatsber. f. Urologie, Bd. VI, H. 2.

bemerken jedoch, daß es bei weitem die bakterizide Eigenschaft des Sublimats nicht erreicht.

Nach v. Sicherer's Untersuchungen erfordert eine Oxycyanidlösung 1 : 500 zur Erzielung derselben Wirkung die 12 fache Zeit wie eine gleichstarke Sublimatlösung, in Lösung 1 : 1000 eine noch längere Einwirkungsdauer.

Köhler verwendete zu seinen Versuchen Oxycyanid in Form der v. Pieverling'schen Pastillen[1]) und verglich die Desinfektionskraft derselben mit Lösungen von Karbolsäure und von Sublimat.

Es ergab sich aus den Versuchen Köhler's, daß unter verschiedenen Verhältnissen eine Oxycyanidlösung stets weit schwächer wirkt, wie eine gleichstarke Karbol- oder Sublimatlösung, daß Lösungen 1 : 1000—1500, wie v. Pieverling sie als ausreichend empfiehlt, kaum eine praktisch verwertbare antiseptische Kraft besitzen und die bakterizide Kraft selbst bei 3—5%igen Konzentrationen wenig befriedigend ist.

Bei diesen Versuchen ist nun noch ein Umstand zu berücksichtigen, welcher die antiseptische Kraft des Präparats noch immer zu hoch erscheinen läßt. Die v. Pieverling'schen Pastillen sind zur Erhöhung der Löslichkeit unter Zusatz nicht des indifferenten Natriumbikarbonats, sondern von Natriumchlorid (1,3 Teile auf 1 Teil Oxycyanid) hergestellt, welches sich, wie in meiner Abhandlung (S. 610) ausgeführt ist, mit Quecksilberoxyd umsetzt unter Bildung von Quecksilberchlorid und freiem Aetznatron[2]). Von dem Verlauf dieser Reaktion kann man sich durch einen Reagensglasversuch leicht überzeugen. Versetzt man eine Oxycyanidlösung mit Phenolphthalein und fügt Natriumchlorid hinzu, so findet sofort Rotfärbung statt, wie dies schon bei der analogen Reaktion mit Jodkalium näher ausgeführt ist. Die Lösung der Pastillen enthält also (fast) kein Oxycyanid mehr, sondern Cyanid und Chlorid neben freiem Aetznatron, wobei sich auch die Erleichterung der Auflösung in einfachster Weise erklärt; es ist ferner ersichtlich, daß Alkaleszenz und antiseptische Wirkung in direktem Zusammenhang stehen und durch die genannte Reaktion veranlaßt sind. Nach v. Pieverling beruht der antiseptische Wert des Oxycyanids in der intensiven alkalischen Reaktion, die er dem Oxycyanid selbst zuschreibt und daher in ihrem eigentlichen Wesen nicht erkannt hat. Bei der hohen Desinfektionskraft des Sublimats ist diese Umsetzung natürlich von großem

---

[1]) v. Pieverling, Chem.-Ztg. 1899, S. 799, Ref.

[2]) Vergl. Bersch, Ztschr. f. physik. Chem. 8, 383. Ueber die Reaktion zwischen Oxyden von Schwermetallen und Alkalihalogeniden.

Einfluß auf das Resultat und es ist daher zu erwarten, daß die antiseptische Wirkung des reinen Oxycyanids noch weit geringer ist. Hiernach dürfte wohl die Vermutung, der ich im Anschluß an die Leitfähigkeitsmessung Ausdruck gegeben habe, vollauf zutreffend sein, daß nämlich das Quecksilberoxycyanid als Antiseptikum fast wertlos ist.

Es gereicht mir zur Freude, daß sich bei dieser Untersuchung die Fruchtbarkeit der neuen elektrochemischen Anschauungen vom Zustand der Lösungen wieder in überzeugender Weise gezeigt hat.

Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institute und Laboratorium für Nahrungsmittelchemie zu Braunschweig.
Von H. Beckurts.

Ueber die Zusammensetzung unreifer Erbsen und konservierter Erbsen.

Von H. Frerichs und G. Rodenberg.

(Eingegangen den 16. XII. 1905)

Ueber die Zusammensetzung und besonders den Zuckergehalt unreifer Erbsensamen sind bisher in der Literatur nur sehr wenige Angaben veröffentlicht. Gerade der Zuckergehalt der Erbsen ist bei den wenigen Analysen, welche über Erbsensamen veröffentlicht sind, vernachlässigt, obwohl derselbe als ein ganz erheblicher Faktor bei der Wertbemessung der konservierten Erbsen anzusehen ist, denn die ganz jungen Erbsen stehen im Preise höher, weil sie ihres erheblich höheren Zuckergehaltes wegen wohlschmeckender sind als ausgereifte. Wir haben nun eine Reihe Proben frischer junger Erbsen, die auf verschiedenem Boden gewachsen waren und deren Reifezustand ein verschiedener war, auf ihre Zusammensetzung hin untersucht. Ferner wurden verschiedene Proben konservierter Erbsen, welche nach Angabe der Fabrikanten einen Zuckerzusatz nicht erhalten hatten, und sodann auch einige Proben konservierter Erbsen, denen ein verschieden hoher Zusatz von Rohrzucker gemacht war, einer Untersuchung unterzogen.

Zweck dieser Untersuchungen war vornehmlich, die Zusammensetzung unreifer Erbsen im frischen und auch im konservierten Zustande zu ermitteln und sodann auch festzustellen, ob ein bei der üblichen Konservierungsmethode in Blechbüchsen etwa erfolgender Zusatz von Zucker, welcher bei den Erbsen eine der Wirklichkeit

nicht entsprechende bessere Beschaffenheit vortäuschen soll, sich mit Sicherheit nachweisen läßt.

Eine Arbeit von F. Schwarz und F. Riechen[1]) behandelt bereits letzteren Gegenstand. Auf Grund verschiedener Bestimmungen kamen die genannten Autoren zu dem Schlusse, daß der Zuckergehalt der konservierten Erbsen sehr erheblichen Schwankungen unterworfen ist. Der Zuckergehalt ist teilweise ein derart hoher, daß ein Zuckerzusatz bei der Konservierung leicht vorgetäuscht werden kann. Um ein ganz einwandfreies Resultat zu erhalten, ließen die Autoren unter Aufsicht junge Erbsen konservieren und bestimmten alsdann den Zuckergehalt. Hierbei ergab sich, daß ein hoher Zuckergehalt durchaus normale Ursachen haben kann. Die Verfasser kündigten in dieser Arbeit an, über den Zuckergehalt der Erbsen weitere Untersuchungen anstellen und die Ergebnisse gelegentlich veröffentlichen zu wollen.

Bevor die oben erwähnte Arbeit zu unserer Kenntnis kam, hatten wir unsere Untersuchungen bereits begonnen und haben dieselben alsdann fortgesetzt, da wir es für angebracht halten, daß eine derartige Aufgabe möglichst von verschiedenen Seiten und mit verschiedenem Material zu lösen versucht wird.

Ueber die Zusammensetzung junger Erbsen sowie konservierter Erbsen sind in Koenigs Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, IV. Auflage, einige Angaben gemacht worden, welche sich jedoch nicht auf den Zuckergehalt erstrecken. Es werden eine Reihe von K. T. M. Elroy und W. D. Bigelow gemachter Analysen konservierter Erbsen angeführt. Diese Autoren bestimmten den Wassergehalt, die stickstoffhaltige Substanz, die Rohfaser und die Asche. Die Differenz brachten sie als stickstofffreie Extraktivstoffe in Ansatz, ohne eine gesonderte Bestimmung der vorhandenen Kohlehydrate auszuführen. Die Menge der stickstofffreien Extraktivstoffe schwankte, auf Trockensubstanz berechnet, zwischen 51,08 und 64,75% und betrug im Mittel von 80 Analysen 57,49%. Der Gehalt an Stickstoffsubstanz betrug im Mittel 24,74%.

Ferner wurden in unreifen Erbsen von verschiedenen Autoren (l. c.) im Mittel gefunden: 77,67% Wasser, 6,59% Stickstoffsubstanz, 0,52% Fett, 12,43% stickstofffreie Extraktivstoffe, 1,94% Rohfaser, 0,85% Asche, auf Trockensubstanz berechnet 55,66% stickstofffreie und 29,53% stickstoffhaltige Substanz. Ueber den Zuckergehalt der Erbsen wurden bis auf einen Fall keine Angaben gemacht.

Der Zuckergehalt der unreifen Erbsen ist nun aber, wie schon aus der Arbeit von F. Schwarz und F. Riechen hervorgeht, ein

[1]) Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1904, I, 550.

sehr schwankender. Dieser Umstand ist sehr erklärlich, da je nach dem Reifezustande der Erbsen die Kohlehydrate mehr oder weniger entweder als Zucker oder als Stärke vorhanden sind. In ganz jungen und demnach kleinen Erbsen ist der Gehalt an Zucker ein bedeutend höherer als in denjenigen, bei denen der Reifeprozeß bereits weiter fortgeschritten ist, und die dabei größer sind. Da bei der Konservierung eine Sortierung nach der Korngröße vorgenommen wird, so haben wir die Untersuchung der frischen Erbsen mit Proben verschiedener Korngröße angestellt, um einen Vergleich mit konservierten Erbsen zu ermöglichen. Wie auch schon F. Schwarz und F. Riechen (l. c.) erwähnten, sind selbst in den einzelnen Hülsen Größe und Reifezustand der Erbsen ganz verschieden. Wir haben aus diesem Grunde die einzelnen Erbsenproben nach vier verschiedenen Korngrößen sortiert. Bei den Proben der ausgereifteren Erbsen war jedoch die Menge der kleineren Korngrößen meist eine so unbedeutende, daß dieselbe für die angestellten Untersuchungen nicht ausreichten, ebenso bei den weniger ausgereiften Erbsen die Menge der den größeren Korngrößen entsprechenden Erbsen.

Bevor wir die Ergebnisse der Untersuchungen mitteilen, lassen wir zunächst eine Beschreibung der bei den einzelnen Analysen angewandten Methoden voraufgehen. Es wurden in elf Proben frischer, zum Teil an verschiedenen Standorten (Umgegend Braunschweigs) gewachsener Erbsen sowie an sieben Proben konservierter Erbsen verschiedener Größe ermittelt der Gehalt: an Wasser bezw. Trockensubstanz, der Gehalt an Zucker, an Stärke, an Stickstoffsubstanz, an Rohfaser, Rohfett und Asche. In der Brühe der konservierten Erbsen, die durch leichtes Abpressen von den Erbsen erhalten wurde, bestimmten wir den Gehalt an Zucker, Stärke, Stickstoffsubstanz, Asche, Chlornatrium und Extrakt, um auch bei diesen die Ergebnisse auf Gesamttrockensubstanz berechnen zu können.

Die frischen Erbsen wurden zunächst gewogen, darauf in einem Dampftrockenschranke getrocknet, wiederum gewogen und alsdann zu einem feinen Pulver zerrieben. In diesem Pulver wurde der Feuchtigkeitsgehalt festgestellt, indem ca. 5 g desselben im Wassertrockenschrank bis zum konstanten Gewicht getrocknet wurden. Aus diesem und dem durch das erste Trocknen gefundenen Gewichtsverlust ergab sich der Gesamtwassergehalt. Die Büchsenerbsen wurden durch leichtes Abpressen von der Brühe befreit und von beiden Anteilen das Gewicht festgestellt. In den Erbsen wurde in der eben beschriebenen Weise der Gehalt an Wasser ermittelt. Zur Bestimmung der Trockensubstanz in der Brühe wurden ca. 25 g in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft und dann bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Die Bestimmung des Aschengehaltes geschah nach der üblichen Methode durch Veraschen einer genau gewogenen Substanzmenge in einer Platinschale; bei der Brühe der konservierten Erbsen wurde in ähnlicher Weise mit dem bei der Bestimmung der Trockensubstanz erhaltenen Rückstande verfahren.

Der Gehalt an Stickstoffsubstanz wurde nach der Methode von Gunning und Atterberg ermittelt. Es wurde 1 g Substanz unter Zusatz von 1 g Quecksilber zunächst mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure solange erhitzt, bis eine braunrote Lösung entstanden war, alsdann wurden 18 g Kaliumsulfat hinzugefügt und dann, nachdem die Flüssigkeit farblos geworden war, noch etwa eine halbe Stunde lang erhitzt. Aus dieser farblosen Flüssigkeit wurde das gebildete Ammoniak in der üblichen Weise in vorgelegte $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure überdestilliert und die auf diese Weise ermittelte Menge Stickstoff mit dem Faktor 6,25 multipliziert.

Die Bestimmung des Rohfettes wurde in der Weise ausgeführt, daß die zuvor getrocknete Substanz mit wasserfreiem Aether in einem Soxhlet'schen Extraktionsapparat extrahiert wurde. Nach sechsstündigem Ausziehen war der feingepulverten Substanz alles Fett entzogen. Das Rohfett war stets etwas chlorophyllhaltig. Wegen des geringen Fettgehaltes der Erbsen wurde aber davon abgesehen, das Rohfett weiter zu behandeln.

Zur Ermittelung der Rohfaser wurde folgendermaßen verfahren. 3 g der Trockensubstanz wurden mit 200 ccm 1¼ %iger Schwefelsäure eine halbe Stunde unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Alsdann wurde die heiße Flüssigkeit nach Möglichkeit abgesogen und der Rückstand wiederum eine halbe Stunde mit 200 ccm 1¼ %iger Kalilauge unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Der Rückstand wurde durch ein Asbestfilter abgesogen, reichlich mit heißem Wasser und sodann je dreimal mit Alkohol und Aether ausgewaschen und in einer Platinschale bei 105° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Darauf wurde die Cellulose durch kräftiges Glühen verbrannt und hierauf nach dem Erkalten im Exsiccator wiederum gewogen. Die Differenz der beiden Wägungen ergab die in 3 g Substanz enthaltene Menge Rohfaser.

Zur Bestimmung des Zuckers wurde eine genau gewogene Durchschnittsprobe der Trockensubstanz mit verdünntem heißen Alkohol erschöpft. Von dem alkoholischen Auszuge wurde der größte Teil des Alkohols abdestilliert und alsdann der Rückstand zur Sirupkonsistenz eingedampft. Der Rückstand wurde unter Reiben mit einem Pistill zweimal mit je 100 ccm 96 %igem Alkohol behandelt und die vereinigten Filtrate durch Destillation vom Alkohol befreit. Der hierbei

verbleibende Rückstand wurde nochmals mit Alkohol behandelt und das erhaltene Filtrat zum Sirup eingedampft. Letzterer wurde auf ein solches Volumen mit Wasser verdünnt, daß eine Lösung resultierte, welche nicht mehr als 1% Zucker enthielt. Von der Brühe der konservierten Erbsen wurden 25 ccm zur Extraktkonsistenz eingedampft und dann in derselben Weise mit Alkohol behandelt, wie der beim Ausziehen der Trockensubstanz mit verdünntem Alkohol und nach Verjagen des letzteren erhaltene Rückstand. Da durch die so erhaltenen Zuckerlösungen eine direkte Reduktion der Fehling'schen Lösung nicht oder doch nur in nicht nennenswerter Menge eintrat, so wurde in denselben der vorhandene Zucker mit Salzsäure folgendermaßen invertiert. 100 ccm der Lösung wurden mit 30 ccm $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure eine halbe Stunde lang im siedenden Wasserbade erhitzt, alsdann nach dem Erkalten mit 30 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge neutralisiert und die erhaltene Flüssigkeit auf 200 ccm aufgefüllt. In dieser Lösung wurde der Invertzucker gewichtsanalytisch mit Fehling'scher Lösung bestimmt und auf Rohrzucker berechnet.

Als Stärke wurden die in heißem Wasser löslichen Kohlenhydrate einschließlich der vorhandenen Dextrine bestimmt. Eine besondere Bestimmung der letzteren wurde nicht vorgenommen. Eine gewogene Menge der Trockensubstanz wurde zunächst mit heißem Alkohol zwecks Entfernung des Zuckers erschöpft. Sodann wurde der Rückstand durch dreistündiges Erhitzen im Soxhlet'schen Dampftopf bei drei Atmosphären Druck aufgeschlossen. Nach dem Erkalten wurde die Lösung abfiltriert und der nicht gelöste Teil mehrere Male mit Wasser ausgekocht und zuletzt auf dem Filter mit siedendem Wasser solange nachgewaschen, bis im Rückstande unter dem Mikroskop nach Zusatz von Jodlösung keine Stärkereaktion mehr eintrat. Das Filtrat wurde auf ein geeignetes Volumen aufgefüllt und dann zur Inversion 200 ccm mit 15 ccm 25%iger Salzsäure drei Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit neutralisiert und dann so verdünnt, daß dieselbe nicht mehr als 1% Traubenzucker enthielt. In dieser Flüssigkeit wurde der Traubenzucker gewichtsanalytisch mit Fehling'scher Lösung bestimmt und auf Stärke umgerechnet.

Auch die Brühe der Konservenerbsen enthielt häufig bestimmbare Mengen von Stärke und Dextrinen gelöst. Hier wurde in der Weise verfahren, daß 25 ccm der Brühe mit Wasser auf 200 ccm aufgefüllt und wie oben beschrieben, drei Stunden lang mit Salzsäure invertiert wurden. Die stickstoffhaltigen Substanzen schieden sich dabei mehr oder weniger vollständig aus und konnten durch Filtration entfernt werden. In der neutralisierten und auf ein passendes Volumen auf-

gefüllten Flüssigkeit wurde dann der vorhandene Zucker mit Fehling'scher Lösung gewichtsanalytisch bestimmt und die hierbei gefundene Kupfermenge nach Abzug der bei der Zuckerbestimmung gefundenen Menge auf Stärke umgerechnet.

Da bei der Konservierung der Erbsen nach Angabe eines Fabrikanten ein kleiner Zusatz von Kochsalz stattfindet, so wurde in der Asche der Brühe durch Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung der Chlorgehalt ermittelt und auf Chlornatrium berechnet.

In den folgenden Tabellen sind nun die Ergebnisse der Untersuchung von elf Proben frischer Erbsen und von sieben Proben Konservenerbsen zusammengestellt.

Tabelle I.

Zusammensetzung unreifer Erbsensamen.

Korngröße	1. klein	2. klein	3. mittel	4. mittel	5. mittel	6. mittel	7. groß	8. groß	9. groß	10. sehr groß	11. sehr groß
Wassergehalt %	84,13	86,54	82,63	82,08	82,04	82,70	81,56	80,61	79,10	77,83	79,29
Berechnet auf Trockensubst. Asche %	4,01	3,52	4,55	4,00	3,19	4,34	3,25	3,89	3,70	3,80	3,51
Berechnet auf Trockensubst. Rohfaser %	9,17	11,18	9,85	10,60	10,93	10,83	10,79	10,91	12,82	10,24	10,32
Berechnet auf Trockensubst. Rohfett %	2,05	1,43	2,43	1,90	1,50	1,73	2,16	1,50	2,33	1,93	2,10
Berechnet auf Trockensubst. Zucker %	28,37	16,05	17,60	17,54	10,33	11,28	4,97	13,61	10,98	3,18	2,48
Berechnet auf Trockensubst. Stärke % einschl. Dextrine	26,70	39,35	34,37	32,64	40,28	43,26	48,02	40,42	44,40	52,40	53,42
Berechnet auf Trockensubst. Stickstoffsubstanz (N×6,25)%	30,43	29,08	30,67	32,85	33,14	29,25	30,10	28,73	26,34	28,96	27,64

Tabelle II.

Zusammensetzung von Konservenerbsen.

Nach Trennung von der Brühe durch leichtes Abpressen.

Korngröße	12. klein	13. mittel	14. mittel	15. groß	16. groß	17. sehr groß	18. sehr groß
Gewicht der Erbsen	230 g	257 g	252 g	318 g	252 g	282 g	319 g
Wassergehalt %	83,04	82,49	83,33	79,88	81,75	80,28	78,68
Berechnet auf Trockensubstanz Asche %	3,73	3,80	3,00	4,30	4,11	4,12	3,55
Berechnet auf Trockensubstanz Rohfaser %	10,47	10,86	12,76	11,29	11,78	12,43	12,70
Berechnet auf Trockensubstanz Rohfett %	2,00	1,71	2,40	1,60	1,83	1,85	1,91
Berechnet auf Trockensubstanz Zucker %	16,25	14,96	10,52	7,32	7,28	6,27	4,13
Berechnet auf Trockensubstanz Stärke % einschl. Dextrine	35,35	38,21	40,04	47,88	46,09	48,37	50,05
Berechnet auf Trockensubstanz Stickstoffsubstanz (N × 6,25) %	31,50	30,14	31,56	27,94	28,32	26,39	27,09

Tabelle III.

Zusammensetzung der Brühen von Konservenerbsen.

(Durch leichtes Abpressen erhalten.)

Erhalten von den Erbsen der Tabelle II.	No.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.
Gewicht der Brühe		183 g	174 g	143 g	199 g	185 g	172 g	206 g
Berechnet auf die Brühe: Extrakt %		5,32	5,79	2,85	3,22	2,91	3,39	3,39
Asche %		0,41	0,67	0,22	0,32	0,44	0,52	0,26
Chlornatrium %		0,21	0,50	0,10	0,23	0,35	0,46	0,17
Zucker %		1,62	1,92	1,68	1,28	0,84	0,88	0,87
Stärke % einschl. Dextrine		0,34	0,58	Spuren	0,38	Spuren	0,51	0,92
Stickstoffsubstanz (N × 6,25) %		2,89	2,41	1,11	1,26	1,40	1,43	1,09

Aus diesen Resultaten ergibt sich, daß die Zusammensetzung der jungen Erbsen in Bezug auf den Aschengehalt, den Gehalt an Rohfaser, Rohfett und Stickstoffsubstanz erheblichen Schwankungen nicht ausgesetzt ist. Auch der Gehalt an Gesamtkohlehydraten bewegt sich in verhältnismäßig engen Grenzen, zwischen 50,18% bei No. 4 und 55,90% bei No. 11. Dagegen schwankt der Gehalt an Zucker nicht nur nach dem Reifezustand, sondern auch bei gleichen Korngrößen ganz erheblich, z. B. bei ganz jungen Erbsen zwischen 16,05% bei No. 2 und 28,37% bei No. 1, bei mittleren zwischen 10,33% bei No. 5 bis 17,60% bei No. 3, oder bei den reiferen zwischen 4,97% bei No. 7 und 13,61% bei No. 8. Aehnliche Unterschiede weisen auch die Konservenerbsen auf, wenn auch nicht so erhebliche.

Bei derartigen Schwankungen des Zuckergehaltes kann man aus der Bestimmung des letzteren die Frage, ob ein künstlicher Zuckerzusatz stattgefunden hat, nicht entscheiden.

Berechnet man nach den Resultaten der Tabelle II den Zuckergehalt der Lösungen, die resultieren aus den in den feuchten Erbsen enthaltenen Wasser- und Zuckermengen, so kommt man zu folgenden Werten:

No. der Konservenerbsen	Die in einer Büchse enthaltenen Erbsen enthalten nach leichtem Abpressen		Demnach Zuckergehalt der in den Erbsen enthaltenen Flüssigkeit
	Wasser	Zucker	Zucker
12	190 g	6,34 g	3,23%
13	212 „	6,73 „	3,07 „
14	210 „	4,42 „	2,06 „
15	254 „	4,68 „	1,81 „
16	206 „	3,34 „	1,59 „
17	226,4 „	3,38 „	1,47 „
18	251 „	2,80 „	1,10 „

Vergleicht man nun den sich hierbei ergebenden Zuckergehalt mit dem in der Tabelle III angeführten Zuckergehalt der Brühe derselben Konservenerbsen, so ergibt sich, daß die von den Konservenerbsen eingeschlossene Flüssigkeit einen erheblich höheren Zuckergehalt besitzt, als die betreffende Brühe, es gleicht sich demnach der Zuckergehalt durch die Membranen der Erbsen hindurch selbst nach dem Konservierungsprozeß nicht aus.

Interessant war es nun, zu verfolgen, wie verhält sich der Zuckergehalt nach einem bei der Konservierung erfolgenden Zuckerzusatze. Auf unsere Veranlassung wurden von einem Konservenfabrikanten einige Proben Erbsen mit einem verschieden hohen Zusatze von Rohrzucker in der üblichen Weise konserviert. Wir bestimmten alsdann in der Brühe dieser Erbsen den Zuckergehalt, um festzustellen, ob sich der zugesetzte Zucker nach einiger Zeit noch sämtlich in der Brühe befände, oder ob ein Ausgleich mit der in den Erbsen enthaltenen Zuckerlösung eingetreten war. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen waren folgende: Es enthielten

	1.	2.	3.	
Erbsen ohne Zuckerzusatz . .	0,11%	0,15%	0,83%	Zucker in der Brühe
Erbsen mit ca. 2% Zucker versetzt	2,14 „	2,20 „	3,14 „	„ „ „ „
Erbsen mit ca. 5% Zucker versetzt	6,54 „	6,98 „	6,35 „	„ „ „ „

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß bei einem bei der Konservierung stattgehabten Zuckerzusatze ein Ausgleich des Zuckergehaltes nach mehrtägigem Stehen noch nicht eingetreten war. Ob ein Ausgleich bei längerer Aufbewahrung und ob ein solcher überhaupt stattfindet, wird durch weitere nach längerer Aufbewahrungszeit anzustellende Untersuchungen sich nachweisen lassen. Für die hohen Werte, welche bei den nach Angabe des Fabrikanten mit einem 5%igen Zuckerzusatze konservierten Erbsen erhalten wurden, vermögen wir keine genügende Erklärung zu geben, wahrscheinlich ist bei der Abwägung der Zuckermenge nicht sorgfältig verfahren.

Wenn nun nach einem stattgehabten Zusatz von Rohrzucker zur Brühe bei der Konservierung der Erbsen ein Ausgleich des Zuckergehaltes der Brühe und der in den Erbsen eingeschlossenen Zuckerlösung nicht stattfindet, so wäre der Nachweis eines Zuckerzusatzes leicht zu erbringen. Ein Zuckerzusatz würde doch nur bei zuckerarmen ausgereifteren Erbsen stattfinden, da die ganz jungen zuckerreicheren Erbsen an sich schon wertvoller sind. Würde bei der Bestimmung des Zuckergehaltes in den konservierten Erbsen nach leichtem Abpressen und in der Brühe sich ergeben, daß in letzterer ein höherer Prozentgehalt an Zucker sich befindet als in den Erbsen, so wäre der Nachweis eines Zuckerzusatzes sicher erbracht. Weitere Versuche

über den Einfluß eines Zuckerzusatzes bei der Konservierung der Erbsen auf den Zuckergehalt der Erbsen sowie den der Brühe werden wir noch anstellen und darüber später berichten.

Zum Schluß haben wir durch einige Versuche die Zuckerart, welche in den jungen Erbsen vorkommt, identifiziert. Schon bei den Zuckerbestimmungen ergab sich, daß reduzierende Zuckerarten nicht oder doch nur in sehr geringen Mengen vorhanden waren, da beim Kochen mit Fehling'scher Lösung vor der Inversion der Zuckerlösung nur in einzelnen Fällen Spuren von Kupferoxydul gebildet wurden. Zur Ermittelung der Zuckerart wurde eine größere Menge Trockensubstanz der kleineren Erbsen in der oben beschriebenen Weise erschöpft. Die von den Dextrinen befreite und mit Tierkohle entfärbte Zuckerlösung wurde zu folgenden Reaktionen benutzt.

Fehling'sche Lösung wurde nach Zusatz einer kleinen Menge der Zuckerlösung aufgekocht, wobei keine Reduktion eintrat. Ebenso konnte beim Erwärmen mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat kein Osazon erhalten werden.

Ein Teil der Zuckerlösung wurde alsdann mit Salzsäure invertiert. Diese invertierte Zuckerlösung reduzierte Fehling'sche Lösung in der Hitze leicht. Wurde die Lösung mit salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natrium auf dem Wasserbade erwärmt, so fiel aus der heißen Flüssigkeit ein Osazon aus, welches den Schmelzpunkt 204° besaß, demnach das Osazon der Dextrose oder Lävulose oder eines Gemisches beider darstellte. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit schied sich kein Maltosazon ab.

Beim Erwärmen der invertierten Zuckerlösung mit Resorcin und Salzsäure entstand eine rote Färbung, welche das Vorhandensein von Lävulose in der invertierten Lösung ergab.

Ein anderer Teil der invertierten Zuckerlösung wurde mit Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft und die wässerige Lösung des Rückstandes mit Kaliumkarbonat neutralisiert, worauf sich nach Zusatz von Essigsäure beim Eindampfen zuckersaures Kalium abschied, welches durch Umsetzung mit Silbernitrat zuckersaures Silber ergab. Hierdurch wurde die Anwesenheit von Dextrose ebenfalls bewiesen und somit der Beweis erbracht, daß durch die Inversion des aus den Erbsen erhaltenen Zuckers ein Gemisch von Dextrose und Lävulose entstanden war. Es ist demnach der in den jungen Erbsen enthaltene Zucker Rohrzucker, zumal Reaktionen auf Maltose, Mannit und Inosit negativ ausfielen.

Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institute der Herzoglichen technischen Hochschule zu Braunschweig.

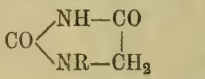
Von H. Beckurts.

Beiträge zur Kenntnis der Arylhydantoine.

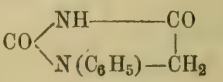
Von G. Frerichs und M. Hollmann.

(Eingegangen den 17. XII. 1905.)

Wie H. Beckurts und G. Frerichs[1]) nachgewiesen haben, bilden sich Arylhydantoine von der Formel



in denen das Wasserstoffatom in der β-Stellung durch ein aromatisches Radikal ersetzt ist, durch Einwirkung von primären Arylaminen auf Chloracetylharnstoff und Chloracetylurethan, wobei man als Zwischenprodukte Harnstoff- bezw. Urethanderivate der Arylamidoessigsäuren erhält. So entsteht z. B. durch Einwirkung von Anilin auf Chloracetylharnstoff zunächst Phenylglycinylharnstoff $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NHC_6H_5$, welcher beim Erhitzen unter Abspaltung von Ammoniak in β-Phenylhydantoin

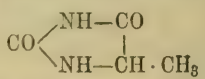


übergeht.

Chloracetylurethan und Anilin liefern zunächst Phenylglycinylurethan $C_2H_5OOC \cdot NHCOCH_2C_6H_5$, welches beim Erhitzen Alkohol abspaltet und ebenfalls in β-Phenylhydantoin übergeht.

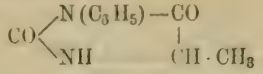
Eine Reihe der auf diese Weise leicht erhältlichen β-Arylhydantoine wurden von G. Frerichs und G. Breustedt[2]) näher untersucht.

Homologe dieser Arylhydantoine, welche in der CH_2-Gruppe Alkylradikale enthalten, sind in der Literatur bisher nicht beschrieben worden. Es ist nur ein α-Methylhydantoin[3])



[1]) Arch. d. Pharm. 1899, 331.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 66, 231.
[3]) Beilstein I, 1311.

und ein α-Methyl-γ-Phenylhydantoin [1])

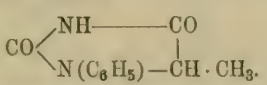


bekannt.

Es war anzunehmen, daß Homologe der β-Arylhydantoine entstehen würden durch Einwirkung primärer Arylamine auf Harnstoff- bezw. Urethanderivate der α-Chlorpropionsäure, welche man durch Einwirkung von α-Chlorpropionylchlorid auf Harnstoff bezw. Urethan erhalten konnte.

Da das α-Brompropionylbromid leichter zugänglich ist, wie das α-Chlorpropionylchlorid, so wurde ersteres als Ausgangsprodukt gewählt. Zunächst wurde versucht, durch Einwirkung von α-Brompropionylbromid auf Urethan das α-Brompropionylurethan darzustellen, welches zur Darstellung der Hydantoine geeigneter erschien als der Brompropionylharnstoff. Während es nun aber ein leichtes ist, durch Erhitzen von Urethan mit Chloracetylchlorid das Chloracetylurethan zu erhalten, gelang es nicht, das Brompropionylurethan darzustellen. Es fand zwar eine Einwirkung des α-Brompropionylbromids auf das Urethan statt, aus der erhaltenen öligen Flüssigkeit konnte aber das erwartete α-Brompropionylurethan nicht rein erhalten werden. Es mußte deshalb auf den Brompropionylharnstoff $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$ zurückgegriffen werden, welcher nach H. Frerichs [2]) leicht durch Einwirkung von α-Brompropionylbromid auf Harnstoff erhalten werden kann.

Durch Einwirkung von Arylaminen auf den α-Brompropionylharnstoff wurden, wie die im nachstehenden beschriebenen Versuche ergaben, nicht nur die analogen Zwischenprodukte wie bei der Einwirkung auf Chloracetylharnstoff, sondern auch die Hydantoine erhalten. Es entstanden also sowohl die Arylamidopropionylharnstoffe, z. B.: $NH_2CONH \cdot COCH \cdot (NHC_6H_5) \cdot CH_3$, α-Anilidopropionylharnstoff, als auch die zyklischen Verbindungen, z. B. α-Methyl-β-Phenylhydantoin:



Diese Hydantoine zeigen ein ganz ähnliches Verhalten, wie die einfachen β-Arylhydantoine. Sie bilden mit Alkalien Verbindungen, welche nicht als einfache Salze von Karbonsäuren aufzufassen sind, sondern als additionelle Verbindungen der Hydantoine mit Kalium- bezw. Natriumhydroxyd angesehen werden müssen. Der Ort der

[1]) Beilstein II, 383.
[2]) Arch. d. Pharm. 241, 195.

Bindung zwischen dem Hydantoin und dem Alkali ist jedenfalls die NH-Gruppe. Dieses geht mit Sicherheit daraus hervor, daß Frerichs und Breustedt[1]) durch Einwirkung von Halogenalkylen auf die Alkaliverbindungen der Hydantoine zahlreiche Derivate dargestellt haben, in denen das Wasserstoffatom der NH-Gruppe durch ein Alkoholradikal ersetzt ist, z. B.:

$$C_9H_8N_2O_2 \cdot KOH + CH_3J = CO\begin{cases} N(CH_3)\text{——}CO \\ N(C_6H_5)\text{——}CH_2 \end{cases} + KJ$$

Kaliumsalz des β-Phenylhydantoins. β-Phenyl-γ-Methylhydantoin.

In ganz analoger Weise liefern auch die α-Methyl-β-Arylhydantoine Alkaliverbindungen, welche durch Einwirkung von Halogenalkyl Derivate ergaben, in denen das Wasserstoffatom der γ-NH-Gruppe durch ein aliphatisches Radikal ersetzt ist.

Die Darstellung und die Eigenschaften einer größeren Anzahl solcher Derivate sollen im nachstehenden beschrieben werden.

Der als Ausgangsprodukt dienende α-Brompropionylharnstoff $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$ wurde nach H. Frerichs auf folgende Weise dargestellt: 100 g gut getrockneter Harnstoff wurden fein zerrieben in Aether suspendiert, und das Gemisch mit 350 g α-Brompropionylbromid, welches mit etwa 1000 ccm Aether gemischt war, versetzt und auf dem Wasserbade bis zur Verdunstung des Aethers erwärmt. Der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen. Für die weiteren Umsetzungen war es nicht erforderlich, den Brompropionylharnstoff durch Umkrystallisieren zu reinigen, sondern es konnte das bei der Einwirkung von Brompropionylbromid auf Harnstoff erhaltene, mit Wasser gut ausgewaschene Produkt direkt verwendet werden.

α-Anilidopropionylharnstoff:

$NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NHC_6H_5) \cdot CH_3$.

2 g Brompropionylharnstoff, 2 g Anilin und etwa 20 ccm Alkohol wurden in einem Kolben am Steigerohr eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Verdampfen des Alkohols schieden sich Krystalle von bromwasserstoffsaurem Anilin aus. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt, wodurch das Anilinsalz in Lösung ging, während sich der Anilidopropionylharnstoff ausschied. Derselbe wurde abgesogen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es wurden so Krystallnadeln erhalten, die bei 143° schmolzen und in Alkohol,

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 66, 231.

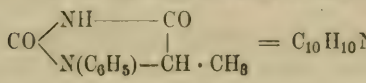
Eisessig und Essigäther löslich, in Aether schwer löslich und in Wasser unlöslich waren.

1. 0,2225 Substanz gaben 0,4732 CO_2 = 57,98% C und 0,1282 H_2O = 6,40% H.

2. 0,1028 Substanz gaben bei 18,5° C. und 741 mm Druck = 18,5 ccm N = 0,02086 N = 20,29% N.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_{13}N_3O_2$:	Gefunden:
C = 57,97	57,98%
H = 6,28	6,40 „
N = 20,29	20,29 „.

α-Methyl-β-Phenylhydantoin:



$= C_{10}H_{10}N_2O_2$.

2 g Anilidopropionylharnstoff wurden in einem Reagensglase etwa ¾ Stunden im Paraffinbade über den Schmelzpunkt (ca. 160°) erhitzt. Es trat dabei eine deutliche Entwickelung von Ammoniak auf. Der Inhalt des Glases, welcher beim Erkalten erstarrte, wurde in heißem Alkohol gelöst, und die Lösung mit Wasser bis zur schwachen Trübung versetzt, wodurch nach kurzer Zeit eine krystallinische Ausscheidung hervorgerufen wurde. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden farblose Blättchen erhalten, welche bei 146° schmolzen und in Alkohol, Aether, Eisessig und Essigäther löslich, in Wasser unlöslich waren.

Derselbe Körper wurde dann noch auf die Weise dargestellt, daß Brompropionylharnstoff und Anilin in geringem Ueberschuß in einem Kolben direkt über freier Flamme zusammengeschmolzen wurden. Es war dabei ebenfalls eine Entwickelung von Ammoniak wahrnehmbar. Der Kolbeninhalt wurde mit salzsäurehaltigem Wasser aufgeweicht, dann mit Natronlauge im Ueberschuß versetzt, wobei sich freies Anilin abschied, und außerdem eine kleine Menge eines krystallinischen Körpers zurückblieb. Die von letzterem getrennte alkalische anilinhaltige Flüssigkeit wurde mit Salzsäure versetzt, wodurch das Hydantoin ausfiel, während das Anilin in Lösung ging. Nach dem Umkrystallisieren schmolz das auf diese Weise dargestellte Hydantoin ebenfalls bei 146°.

1. 0,1980 Substanz gaben 0,4616 CO_2 = 63,53% C und 0,0970 H_2O = 5,43% H.

2. 0,1156 Substanz gaben bei 752 mm Druck und 18,5° C. = 14,8 ccm N = 0,01687 N = 14,59% N.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_{10}N_2O_2$:	Gefunden:
C = 63,16	63,53%
H = 5,26	5,43 „
N = 14,74	14,59 „.

Das Kaliumsalz des α-Methyl-β-Phenylhydantoins wurde erhalten, indem 2 g desselben in 20 ccm alkoholischer ½ N.-Kalilauge gelöst wurden. Aus der Lösung schieden sich nach einiger Zeit tafelförmige Krystalle aus. Das Salz ist leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol löslich.

Das α-Methyl-β-Phenylhydantoin wurde ferner dargestellt durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf α-Brompropionylphenylharnstoff.

Der

α-Brompropionylphenylharnstoff:

$$C_6H_5NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3 = C_{10}H_{11}N_2O_2Br$$

wurde dargestellt, indem einerseits 9 g pulverisierter Phenylharnstoff mit etwa 70 ccm Aether angerieben, andererseits 14 g Brompropionylbromid in etwa 70 ccm Aether gelöst, und diese Lösung dem phenylharnstoffhaltigen Aether allmählich hinzugefügt wurde. Nachdem alsdann der Aether abdestilliert war, wurde der erkaltete Rückstand mit Wasser gewaschen und abgesogen. Es hinterblieb ein weißer Körper, der aus verdünntem Alkohol in gut ausgebildeten, farblosen Nadeln krystallisierte, die bei 158° schmolzen und in Alkohol, Eisessig, Essigäther und Aether löslich, in Wasser aber unlöslich waren.

Analyse:

0,1102 Substanz gaben 0,0770 AgBr = 29,72% Br.

Berechnet für die Formel $C_{10}H_{11}N_2O_2Br$:

Br = 29,52%.

Um aus diesem Brompropionylphenylharnstoff das α-Methyl-β-Phenylhydantoin zu erhalten, wurden einige Gramme desselben in alkoholischer Kalilauge gelöst, diese Lösung eine kurze Zeitlang erwärmt und dann Salzsäure zugefügt, wodurch sich das Hydantoin ausschied. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde es in Nadeln erhalten, die bei 146° schmolzen.

Der bei der Darstellung des α-Methyl-β-Phenylhydantoins aus Brompropionylharnstoff und Anilin entstandene, in Natronlauge unlösliche Körper erwies sich nach der Analyse und dem Schmelzpunkt — 235° — als α-β-Diphenylharnstoff $CO(NHC_6H_5)_2$, dessen Bildung leicht erklärlich ist.

α-Methyl-β-Phenyl-γ-Methylhydantoin:

$$CO\begin{cases} N(CH_3)—CO \\ N(C_6H_5)—CH \cdot CH_3 \end{cases} = C_{11}H_{12}N_2O_2.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 2 g α-Methyl-β-Phenylhydantoin mit 2 g Jodmethyl und 21 ccm alkoholischer ½ N.-Kalilauge

im geschlossenen Rohr drei Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde dann zur Trockne verdampft, der krystallinische Rückstand zur Entfernung des frei gewordenen Jods mit Natriumthiosulfatlösung versetzt und mit Wasser aufgenommen, um das gebildete Jodkalium zu entfernen. Die in Wasser unlösliche Verbindung wurde abgesogen, ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es wurden so Krystallnadeln erhalten, die bei 128° schmolzen, in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser dagegen unlöslich waren.

1. 0,1841 Substanz gaben 0,4348 CO_2 = 64,41% C und 0,0962 H_2O = 5,80% H.

2. 0,1328 Substanz gaben bei 760 mm Druck und 21° C. = 16,5 ccm N = 0,01879 N = 14,14% N.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:
C = 64,70	64,41%
H = 5,88	5,80 „
N = 13,72	14,14 „.

α-Methyl-β-Phenyl-γ-Aethylhydantoin:

$$CO\begin{cases} N(C_2H_5)-CO \\ N(C_6H_5)-CH\cdot CH_3 \end{cases} = C_{12}H_{14}N_2O_2.$$

1 g α-Methyl-β-Phenylhydantoin wurde in einem Kolben am Steigerohr mit 1 g Jodäthyl und 10,5 ccm alkoholischer ½ N.-Kalilauge auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion — ca. vier Stunden lang — erwärmt. Dann wurde die Flüssigkeit eingedampft, der krystallinische Rückstand mit Wasser aufgenommen, ausgewaschen und abgesogen.

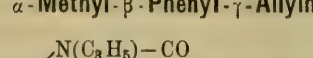
Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden nadelförmige Krystalle erhalten, die bei 114° schmolzen, in Alkohol, Aether, Essigäther und Eisessig löslich, in Wasser unlöslich waren.

1. 0,1252 Substanz gaben 0,3052 CO_2 = 66,48% C und 0,0694 H_2O = 6,16% H.

2. 0,1314 Substanz gaben bei 760 mm Druck und 19° C. = 15 ccm N = 0,01725 N = 13,12% N.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
C = 66,05	66,48%
H = 6,42	6,16 „
N = 12,84	13,12 „.

α-Methyl-β-Phenyl-γ-Allylhydantoin:



$= C_{13}H_{14}N_2O_2$.

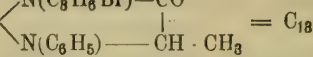
Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 2 g α-Methyl-β-Phenylhydantoin in 21 ccm alkoholischer ½ N.-Kalilauge gelöst und 2 g Allyljodid hinzugefügt wurden. Diese Lösung wurde alsdann in einem Kolben am Steigerohr vier Stunden lang — bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion — auf dem Wasserbade erwärmt und darauf eingedampft. Es hinterblieb ein öliger Rückstand, der mit Wasser aufgenommen bald krystallinisch wurde. Derselbe wurde mit Wasser gewaschen, um das gebildete Jodkalium zu entfernen, abgesogen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es wurden auf diese Weise tafelförmige Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt bei 88° lag, und die in Alkohol, Aether, Essigäther und Eisessig löslich, in Wasser unlöslich waren.

1. 0,1497 Substanz gaben 0,3749 CO_2 = 68,29% C und 0,0820 H_2O = 6,08% H.

2. 0,1551 Substanz gaben bei 764 mm Druck und 19° C. = 16,7 ccm N = 0,0193 N = 12,44% N.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
C = 67,82	68,29%
H = 6,08	6,08 „
N = 12,17	12,44 „.

α-Methyl-β-Phenyl-γ-Brompropylhydantoin:

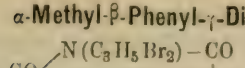


$= C_{13}H_{15}N_2N_2Br$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 2 g α-Methyl-β-Phenyl-γ-Allylhydantoin in mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig gelöst und diese Lösung im geschlossenen Rohr fünf Stunden im Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser versetzt, wobei sich ein weißer Körper ausschied, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert in Form feiner Nadeln erhalten wurde, die bei 89° schmolzen und in Alkohol und Essigäther und Aether löslich, in Wasser aber unlöslich waren.

0,1265 Substanz gaben 0,0770 AgBr = 25,89% Br.
Die Formel $C_{13}H_{15}N_2O_2Br$ verlangt 25,72% Br.

α-Methyl-β-Phenyl-γ-Dibrompropylhydantoin:



$= C_{13}H_{14}N_2O_2Br_2.$

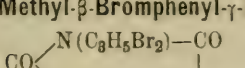
Zur Darstellung dieses Körpers wurden 2 g α-Methyl-β-Phenyl-γ-Allylhydantoin in 20 ccm Eisessig gelöst und 7 g einer 20%igen Lösung von Brom in Eisessig — = 1,4 g Brom — in kleinen Mengen hinzugefügt. Sowohl die Lösung des Hydantoins als auch die Bromlösung wurden hierbei durch Eis gut gekühlt, um das Eintreten von Brom in den Benzolkern, welches bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, zu verhindern. Darauf wurde durch Zusatz von Wasser der Körper zur Abscheidung gebracht, abgesogen, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Es wurden so farblose, nadelförmige Krystalle erhalten, die bei 137° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser aber unlöslich waren.

1. 0,0851 Substanz gaben 0,1245 CO_2 = 39,89% C und 0,0250 H_2O = 3,26% H.

2. 0,0836 Substanz gaben 0,0806 AgBr = 41,01 % Br.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{14}N_2O_2Br_2$:	Gefunden:
C = 40,00	39,89%
H = 3,59	3,26 „
Br = 41,02	41,01 „.

α-Methyl-β-Bromphenyl-γ-Dibrompropylhydantoin:



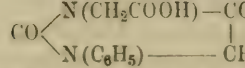
$= C_{13}H_{13}N_2O_2Br_3.$

Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 0,5 g α-Methyl-β-Phenyl-γ-Allylhydantoin in 10 ccm Eisessig gelöst und zu der nicht abgekühlten Lösung 6 g einer 20%igen Lösung von Brom in Eisessig hinzugefügt wurden. Der durch Wasserzusatz abgeschiedene Körper war bräunlich gefärbt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden farblose Nadeln erhalten, welche bei 148° schmolzen, in Alkohol, Aether, Essigäther und Eisessig löslich, in Wasser aber unlöslich waren.

0,0788 Substanz gaben 0,0943 AgBr = 50,91 % Br.

Die Formel $C_{13}H_{13}N_2O_2Br_3$ verlangt einen Gehalt von 51,17 %.

α-Methyl-β-Phenylhydantoinessigsäure:



$= C_{12}H_{12}N_2O_4$

5,7 g α-Methyl-β-Phenylhydantoin und 2,8 g Monochloressigsäure wurden in 120 ccm alkoholischer ½-Normal-Kalilauge gelöst und die

Lösung 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei eine Ausscheidung von Chlorkalium eintrat. Die Flüssigkeit wurde dann durch Filtrieren vom Chlorkalium getrennt und eingedampft. Es hinterblieb ein weißer, krystallinischer Körper: das Kaliumsalz der Säure. Dasselbe wurde in Wasser gelöst, die Lösung filtriert und mit Salzsäure versetzt, wodurch die Säure als öliger Körper ausgefällt wurde, der nach einiger Zeit fest wurde. Durch Umkrystallisieren aus sehr verdünntem Alkohol wurde die Säure in Form von zu Büscheln zusammengelagerten Nadeln erhalten, die bei 163° schmolzen. Die Säure ist in Alkohol, Essigäther und Eisessig leicht, in Wasser dagegen schwer löslich.

1. 0,0860 Substanz gaben 0,1825 CO_2 = 57,87 % C und 0,0372 H_2O = 4,80 % H.

2. 0,1370 Substanz gaben bei 758 mm Druck und 16° C. = 13,2 ccm N = 0,01535 N = 11,20 % N.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{12}N_2O_4$:	Gefunden:
C = 58,06	57,87 %
H = 4,84	4,80 „
N = 11,29	11,20 „

Das Baryumsalz der α-Methyl-β-Phenylhydantoinessigsäure wurde dadurch erhalten, daß 3 g der Säure mit angeschlämmtem kohlensauren Baryum zehn Minuten lang gekocht, filtriert und das Filtrat eingedampft wurde. Der weiße krystallinische Rückstand wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und so in Form feiner Nadeln erhalten. Das Salz ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Essigäther.

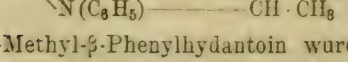
1. 0,1074 Substanz verloren beim Trocknen bei 105° C. = 0,0086 = 8,00 % Wasser.

Hieraus berechnet sich der Krystallwassergehalt zu drei Molekülen, da die Formel $(C_{12}H_{11}N_2O_4)_2Ba + 3H_2O$ = 7,88 % Wasser verlangt.

2. 0,0537 des getrockneten Salzes gaben 0,0197 $BaSO_4$ = 21,56 % Ba.

Die Formel $(C_{12}H_{11}N_2O_4)_2Ba$ verlangt 21,71 % Ba.

α-Methyl-β-Phenylhydantoinessigsäureamid:



$= C_{12}H_{13}N_3O_3$.

2 g α-Methyl-β-Phenylhydantoin wurden in 21 ccm alkoholischer ½-Normal-Kalilauge gelöst und 1 g Monochloracetamid hinzugefügt. Diese Lösung wurde drei Stunden auf dem Dampfbade erwärmt, vom ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltriert und eingedampft; es hinterblieb ein weißer krystallinischer Rückstand, der durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in Form nadelförmiger Krystalle erhalten

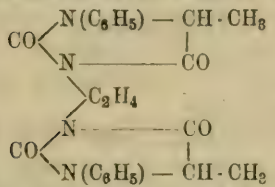
wurde, die bei 225° schmolzen. In Alkohol und Eisessig löst sich die Verbindung leicht, schwer in Aether und Essigäther, während sie in Wasser ganz unlöslich ist.

1. 0,0810 Substanz gaben 0,1740 CO_2 = 58,58% C und 0,0364 H_2O = 4,98% H.

2. 0,1230 Substanz gaben bei 762 mm Druck und 23° C. = 18 ccm N = 0,02034 N = 16,54% N.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{13}N_3O_3$:	Gefunden:
C = 58,30	58,58%
H = 5,26	4,98 „
N = 17,00	16,54 „.

Di-(α-Methyl-β-Phenyl-)γ-Aethylenhydantoin:



$= C_{22}H_{22}N_4O_4.$

Zur Darstellung wurden 2 g α-Methyl-β-Phenylhydantoin in 21 ccm alkoholischer ½-Normal-Kalilauge gelöst, 0,95 Aethylenbromid hinzugefügt und diese Lösung 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das ausgeschiedene Bromkalium wurde abfiltriert und das Filtrat mit Wasser versetzt. Dabei schied sich der Körper zunächst als zähe Masse aus, wurde aber bald fest und dann aus Alkohol umkrystallisiert und so in Form von Tafeln erhalten, die bei 200° schmolzen, in Alkohol, Essigäther und Eisessig löslich, in Aether und Wasser aber unlöslich waren.

1. 0,0533 Substanz gaben 0,1272 CO_2 = 65,08% C und 0,0240 H_2O = 4,99% H.

2. 0,0614 Substanz gaben bei 748 mm Druck und 24° C. = 7,5 ccm N = 0,008272 N = 13,47% N.

Berechnet für die Formel $C_{22}H_{22}N_4O_4$:	Gefunden:
C = 65,02	65,08%
H = 5,42	4,99 „
N = 13,79	13,47 „.

α-o-Toluididopropionylharnstoff:

$NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH \cdot (NH C_7H_7) \cdot CH_3 = C_{11}H_{15}N_3O_2$

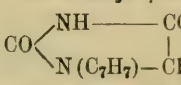
Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 3 g Brompropionylharnstoff mit 3 g o-Toluidin und 30 ccm Alkohol auf dem Wasserbade im Kolben am Steigerohr zwei Stunden lang erwärmt. Beim Verdampfen des Alkohols schieden sich rötlich braune Krystallnadeln von bromwasserstoffsaurem o-Toluidin ab. Mit wenig Alkohol aufgenommen

und mit Wasser versetzt, ging das bromwasserstoffsaure o-Toluidin in Lösung, während sich der α-o-Toluididopropionylharnstoff ausschied. Derselbe wurde abgesogen, in verdünntem Alkohol gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Aus dem Filtrat schied sich der Körper in Form von Krystallnadeln aus, die bei 160° schmolzen, in Alkohol Essigäther und Eisessig löslich, in Aether schwer löslich, in Wasser unlöslich waren.

0,2052 Substanz gaben 0,4510 CO_2 = 59,94 % C und 0,1208 H_2O = 6,54 % H.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{15}N_3O_2$:	Gefunden:
C = 59,73	59,94 %
H = 6,78	6,54 „.

α-Methyl-β-o-Tolylhydantoin:



$= C_{11}H_{12}N_2O_2$.

Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 24 g Brompropionylharnstoff mit 15 g o-Toluidin in einem Kolben über freier Flamme zusammengeschmolzen wurden. Dabei wurde die Mischung zunächst flüssig, dann trat eine lebhafte Entwickelung von Ammoniak ein. Nach beendigter Reaktion wurde der Kolbeninhalt erkalten gelassen, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und der unlösliche Anteil abgesogen. Derselbe wurde mit Natronlauge angerührt, wodurch das Hydantoin in Lösung ging, während ein unlöslicher Körper zurückblieb. Derselbe wurde abgesogen und dann aus der alkalischen Lösung das Hydantoin durch Salzsäure abgeschieden. Es wurde abgesogen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Auf diese Weise wurden Täfelchen erhalten, die bei 167° schmolzen, in Alkohol, Eisessig, Essigäther und Aether löslich, in Wasser aber unlöslich waren.

1. 0,1324 Substanz gaben 0,3142 CO_2 = 64,72 % C und 0,0688 H_2O = 5,77 % H.

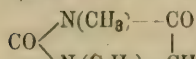
2. 0,1910 Substanz gaben bei 762 mm Druck und 14° C. = 22 ccm N = 0,02956 N = 13,59 % N.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:
C = 64,70	64,72 %
H = 5,88	5,77 „
N = 13,72	13,59 „.

Der bei der Darstellung des Hydantoins erhaltene in Natronlauge unlösliche Körper erwies sich als α-β-o-Ditolylharnstoff.

Das Kaliumsalz des α-Methyl-β-o-Tolylhydantoins wurde in analoger Weise hergestellt wie das Salz des α-Methyl-β-Phenylhydantoins. Es bildete tafelförmige Krystalle, die in Wasser, Eisessig, Essigäther und Alkohol sehr leicht, in Aether unlöslich waren.

α-Methyl-β-o-Tolyl-γ-Methylhydantoin:



$= C_{13}H_{14}N_2O_2.$

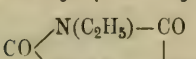
Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 1,5 g α-Methyl-β-o-Tolylhydantoin in 15 ccm alkoholischer ½ Normal-Kalilauge gelöst, 1,5 g Methyljodid hinzugefügt und diese Lösung mehrere Stunden im Autoklaven im Wasserbade erhitzt. Darauf wurde sie in einer Porzellanschale eingedampft und der ölige, braune Rückstand mit Wasser aufgenommen. Derselbe wurde bald fest, abgesogen, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert in Form nadelförmiger Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt bei 114° lag, und die in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser unlöslich waren.

1. 0,1182 Substanz gaben 0,2876 CO_2 = 66,35% C und 0,0674 H_2O = 6,33% H.

2. 0,0795 Substanz gaben bei 14° C. und 766 mm Druck = 8,6 ccm N = 0,01019 N = 12,82% N.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
C = 66,05	66,35%
H = 6,42	6,33 „
N = 12,84	12,82 „.

α-Methyl-β-o-Tolyl-γ-Aethylhydantoin:



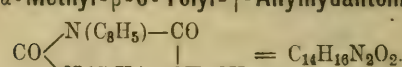
$= C_{13}H_{16}N_2O_2.$

Eine Lösung von 2 g α-Methyl-β-o-Tolylhydantoin und 2 g Aethyljodid in 20 ccm alkoholischer ½ N.-Kalilauge wurden drei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Das dabei ausgeschiedene Jodkalium wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Auf Zusatz von Wasser schied sich der Körper als eine zähe Masse aus, die auf keine Weise krystallinisch erhalten werden konnte. Dieselbe wurde ausgeäthert und so der Körper als ein hellbraunes Oel erhalten, das in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser aber unlöslich war.

0,1404 Substanz gaben 0,3468 CO_2 = 67,36% C und 0,0810 H_2O = 6,41% H.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:
C = 67,24	67,36%
H = 6,89	6,41 „.

α-Methyl-β-o-Tolyl-γ-Allylhydantoin:



$= C_{14}H_{16}N_2O_2$.

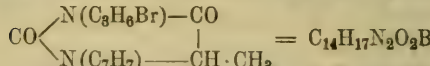
1,5 g α-Methyl-β-o-Tolylhydantoin wurden in 15 ccm alkoholischer ½ N.-Kalilauge gelöst, 1,5 g Allyljodid hinzugefügt und diese Lösung drei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Das dabei frei gewordene Jod wurde durch Natriumthiosulfat entfernt, die Flüssigkeit eingedampft und mit Wasser versetzt, wodurch sich der Körper ölig abschied. Es gelang nicht, denselben krystallinisch zu erhalten. Die Verbindung wurde deshalb ausgeäthert und nach dem Verdunsten des Aethers als ein gelbbraunes Oel erhalten, welches in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser unlöslich war.

1. 0,1140 Substanz gaben 0,2862 CO_2 = 68,47% C und 0,0640 H_2O = 6,23% H.

2. 0,1322 Substanz gaben bei 772 mm Druck und 22° C. = 13,2 ccm N = 0,01519 N = 11,49% N.

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:
C = 68,85	68,47%
H = 6,55	6,23 „
N = 11,47	11,49 „.

α-Methyl-β-o-Tolyl-γ-Brompropylhydantoin:



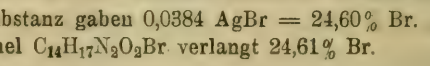
$= C_{14}H_{17}N_2O_2Br$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 2 g α-Methyl-β-o-Tolyl-γ-Allylhydantoin mit einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig im Ueberschuß versetzt und im geschlossenen Rohr im Wasserbade sechs Stunden lang erhitzt. Auf Zusatz von Wasser zu dem Reaktionsprodukt schied sich der Körper ölig ab. Alle Versuche, ihn krystallinisch zu erhalten, mißlangen. Er wurde deshalb in Aether gelöst, diese Lösung mit Chlorcalcium entwässert und eingedampft. Der Körper hinterblieb so als ein gelbbraunes Oel, welches in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser aber unlöslich war.

0,0664 Substanz gaben 0,0384 AgBr = 24,60% Br.

Die Formel $C_{14}H_{17}N_2O_2Br$ verlangt 24,61% Br.

α-Methyl-β-o-Tolyl-γ-Dibrompropylhydantoin:



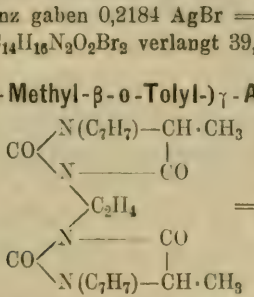
$= C_{14}H_{16}N_2O_2Br_2$.

Dieser Körper wurde dargestellt, indem 2,4 g α-Methyl-β-o-Tolyl-γ-Allylhydantoin in 25 ccm Eisessig gelöst und dieser Lösung 8 g einer

20%igen Lösung von Brom in Eisessig in Absätzen hinzugefügt wurden. Auf Zusatz von Wasser schied sich der Körper als ein gelbliches Oel aus. Nachdem er mehrere Male in Alkohol gelöst und durch Wasser wieder ausgefällt war, krystallisierte er aus verdünntem Alkohol in Form von derben Nadeln aus, die bei 104° schmolzen und in Alkohol, Essigäther und Eisessig löslich, in Wasser unlöslich waren.

0,2360 Substanz gaben 0,2184 AgBr = 39,37% Br.
Die Formel $C_{14}H_{16}N_2O_2Br_2$ verlangt 39,60% Br.

Di-(α-Methyl-β-o-Tolyl-)γ-Aethylenhydantoin:



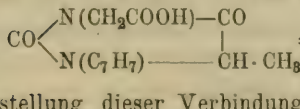
$= C_{24}H_{26}N_4O_4.$

Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 3,8 g α-Methyl-β-o-Tolylhydantoin und 1,9 g Aethylenbromid in 44 ccm alkoholischer ½ N.-Kalilauge gelöst und diese Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Das hierbei ausgeschiedene Bromkalium wurde abfiltriert und dem Filtrat Wasser zugefügt, wodurch der Körper sich als ein Oel ausschied, das auf keine Weise krystallinisch erhalten werden konnte. Dasselbe war in Alkohol, Essigäther und Eisessig leicht, in Aether schwerer löslich, in Wasser dagegen ganz unlöslich.

0,1071 Substanz gaben 0,2600 CO_2 = 66,19% C und 0,0560 H_2O = 5,81% H.

Berechnet für die Formel $C_{24}H_{26}N_4O_4$:	Gefunden:
C = 66,36	66,19%
H = 5,99	5,81 „.

α-Methyl-β-o-Tolylhydantoinessigsäure:



$= C_{13}H_{14}N_2O_4.$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde eine Lösung von 3 g α-Methyl-β-o-Tolylhydantoin und 1,5 g Monochloressigsäure in 60 ccm alkoholischer ½ Normal-Kalilauge fünf Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das ausgeschiedene Chlorkalium wurde abfiltriert, das Filtrat eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure versetzt. Dadurch schied sich der Körper als ein weißliches Oel ab, das nach einiger Zeit fest wurde. Durch Umkrystallisieren aus alkoholhaltigem Wasser wurden nadelförmige Krystalle erhalten,

die bei 182° schmolzen und in Alkohol, Essigäther und Eisessig löslich, in Wasser und Aether schwer löslich waren.

1. 0,1312 Substanz gaben 0,2880 CO_2 = 59,86% C und 0,0630 H_2O = 5,33% H.

2. 0,1221 Substanz gaben bei 760 mm Druck und 19° C. = 11,5 ccm N = 0,01322 N = 10,83% N.

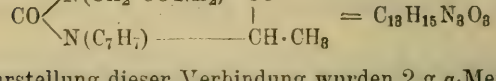
Berechnet für die Formel $C_{13}H_{14}N_2O_4$:	Gefunden:
C = 59,54	59,86%
H = 5,34	5,33 „
N = 10,68	10,83 „.

Das Baryumsalz der α-Methyl-β-o-Tolylhydantoinessigsäure wurde in der Weise erhalten, daß die alkoholisch-wässerige Lösung derselben mit kohlensaurem Baryum gesättigt wurde. Das Filtrat wurde eingedampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Das Salz krystallisierte so in kleinen Nadeln, die in Wasser, Eisessig und Alkohol löslich, in Aether unlöslich waren.

1. 0,8584 des Salzes verloren bei 105° = 0,0666 H_2O = 7,75% H_2O. Hieraus berechnet sich der Krystallwassergehalt zu drei Molekülen, da die Formel $(C_{13}H_{13}N_2O_4)_2Ba + 3H_2O$ = 7,57% H_2O verlangt.

2. 0,1450 des getrockneten Salzes gaben 0,0510 $BaSO_4$ = 20,68% Ba. Die Formel $(C_{13}H_{13}N_2O_4)_2Ba$ verlangt 20,78% Ba

α-Methyl-β-o-Tolylhydantoinessigsäureamid:



$= C_{13}H_{15}N_3O_3$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 2 g α-Methyl-β-o-Tolylhydantoin und 1,2 g Monochloracetamid in 20 ccm alkoholischer ½ Normal-Kalilauge gelöst und diese Lösung drei Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Das dabei ausgeschiedene Chlorkalium wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der ölige Rückstand wurde mit Wasser versetzt und dadurch bald fest. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde der Körper in Form von kleinen Täfelchen erhalten, die bei 166° schmolzen und in Alkohol und Eisessig sehr leicht, in Aether schwer löslich, in Wasser vollständig unlöslich waren.

1. 0,1126 Substanz gaben 0,2478 CO_2 = 60,02% C und 0,0605 H_2O = 5,97% H.

2. 0,1170 Substanz gaben bei 766 mm Druck und 19° C. = 16 ccm N = 0,01854 N = 15,84% N.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{15}N_3O_3$:	Gefunden:
C = 59,77	60,02%
H = 5,74	5,97 „
N = 16,09	15,84 „.

α-m-Toluididopropionylharnstoff:

$$NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_7C_7H_7) \cdot CH_3.$$

2 g Brompropionylharnstoff und 2 g m-Toluidin wurden in etwa 20 ccm Alkohol gelöst und diese Lösung etwa zwei Stunden lang auf dem Dampfbade im Kolben am Steigerohr erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde dann eingedampft und der ölige, braune Rückstand mit Wasser versetzt. Dadurch schied sich der Körper schmutzig rotbraun ab. Derselbe wurde abgesogen, in Alkohol gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde der Körper in Form von Täfelchen erhalten, die bei 156° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig, auch in Aether löslich, in Wasser unlöslich waren.

1. 0,1450 Substanz gaben 0,3173 CO_2 = 59,68% C und 0,0840 H_2O = 6,43% H.

2. 0,0876 Substanz gaben bei 760 mm Druck und 19° C. = 14,5 ccm N = 0,01667 N = 19,03% N.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{15}N_3O_2$:	Gefunden:
C = 59,73	59,68%
H = 6,78	6,43 „
N = 19,00	19,03 „.

α-Methyl-β-m-Tolylhydantoin:

$$CO\begin{cases} NH\text{———}CO \\ N(C_7H_7)\text{—}CH\cdot CH_3 \end{cases} = C_{11}H_{12}N_2O_2.$$

Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 24 g Brompropionylharnstoff mit 15 g m-Toluidin in einem Kolben über freiem Feuer zusammengeschmolzen wurden. Der Inhalt wurde zunächst flüssig, dann trat eine lebhafte Entwickelung von Ammoniak auf. Das beim Erkalten erhärtete Reaktionsprodukt wurde mit salzsäurehaltigem Wasser aufgeweicht, abgesogen und mit Natronlauge im Ueberschuß versetzt, wobei der größte Teil desselben in Lösung ging, aber eine kleine Menge eines krystallinischen Körpers zurückblieb. Derselbe wurde abgesogen und aus der alkalischen Lösung das Hydantoin durch Salzsäure wieder gefällt. Dasselbe wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert in Form gut ausgebildeter Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 137° lag, und die in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser unlöslich waren.

1. 0,1224 Substanz gaben 0,2898 CO_2 = 64,57% C und 0,0640 H_2O = 5,80% H.

2. 0,1240 Substanz gaben bei 764 mm Druck und 21° C. = 15,2 ccm N = 0,01740 N = 14,03% N.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:
C = 64,70	64,57%
H = 5,88	5,80 „
N = 13,72	14,03 „.

Das Kaliumsalz des α-Methyl-β-m-Tolylhydantoins krystallisierte aus einer Lösung von 2 g α-Methyl-β-m-Tolylhydantoin in 20 ccm alkoholischer ½ N.-Kalilauge in Täfelchen aus. Dasselbe ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich.

Der bei der Darstellung des α-Methyl-β-m-Tolylhydantoins in Natronlauge unlösliche Körper wurde aus Alkohol umkrystallisiert und so in Form von feinen Nadeln erhalten, die bei 217° schmolzen. Durch den Schmelzpunkt sowohl wie durch die Krystallform erwies sich derselbe als α-β-m-Ditolylharnstoff.

α-Methyl-β-m-Tolyl-γ-Methylhydantoin:

$$CO\begin{cases} N(CH_3)-CO \\ N(C_7H_7)-CH\cdot CH_3 \end{cases} = C_{12}H_{14}N_2O_2.$$

Eine Lösung von 2 g α-Methyl-β-m-Tolylhydantoin in 20 ccm alkoholischer ½ N.-Kalilauge wurde mit 2 g Methyljodid versetzt und im Autoklaven vier Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Dieselbe wurde dann eingedampft, das freigewordene Jod durch Natriumthiosulfat entfernt und der Rückstand mit Wasser angerührt. Der Körper schied sich dadurch zunächst ölig ab, wurde aber bald fest. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde er in Form großer Nadeln erhalten, die bei 89° schmolzen, und die in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser aber unlöslich waren.

1. 0,0550 Substanz gaben 0,1332 CO_2 = 66,05% C und 0,0320 H_2O = 6,45% H.

2. 0,1054 Substanz gaben bei 756 mm Druck und 20° C. = 12,3 ccm N = 0,01399 N = 13,27% N.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
C = 66,05	66,05%
H = 6,42	6,45 „
N = 12,84	13,27 „.

α-Methyl-β-m-Tolyl-γ-Aethylhydantoin:

$$CO\begin{cases} N(C_2H_5)-CO \\ N(C_7H_7)-CH\cdot CH_3 \end{cases} = C_{13}H_{16}N_2O_2.$$

Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 2 g α-Methyl-β-m-Tolylhydantoin in 20 ccm alkoholischer ½ N.-Kalilauge gelöst und 2 g Aethyljodid hinzugefügt wurden. Diese Lösung wurde im Autoklaven vier Stunden lang im Wasserbade erhitzt, dann zur Entfernung des

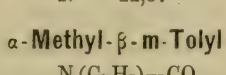
frei gewordenen Jods mit Natriumthiosulfatlösung versetzt und eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, wodurch sich der Körper zunächst ölig abschied. Nach längerem Stehen an einem kühlen Orte wurde er fest und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert in Form farbloser Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 76° lag. Dieselben sind in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser aber unlöslich.

1. 0,0940 Substanz gaben 0,2324 CO_2 = 67,42% C und 0,0560 H_2O = 6,62% H.

2. 0,1252 Substanz gaben bei 760 mm Druck und 16° C. = 13 ccm N = 0,01515 N = 12,10% N.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:
C = 67,24	67,42%
H = 6,89	6,62 „
N = 12,07	12,10 „.

α-Methyl-β-m-Tolyl-γ-Allylhydantoin:



$= C_{14}H_{16}N_2O_2$.

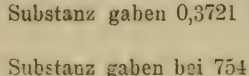
Zur Darstellung dieser Verbindung werden 8 g α-Methyl-β-m-Tolylhydantoin und 8 g Allyljodid in 80 ccm alkoholischer ½ N.-Kalilauge gelöst und diese Lösung vier Stunden lang auf dem Dampfbade erwärmt. Zur Entfernung des dabei frei gewordenen Jods wurde Natriumthiosulfatlösung hinzugefügt und die Flüssigkeit eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, wodurch sich der Körper zunächst ölig abschied, aber nach einigem Stehen fest wurde. Er wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und so in Form von Täfelchen erhalten, die bei 58° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser unlöslich waren.

1. 0,1464 Substanz gaben 0,3721 CO_2 = 69,26% C und 0,0850 H_2O = 6,45% H.

2. 0,1350 Substanz gaben bei 754 mm Druck und 16° C. = 14 ccm N = 0,01619 N = 11,99% N.

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:
C = 68,85	69,26%
H = 6,55	6,45 „
N = 11,47	11,99 „.

α-Methyl-β-m-Tolyl-γ-Brompropylhydantoin:



$= C_{14}H_{17}N_2O_2Br$.

Dieser Körper wurde dargestellt, indem 2 g α-Methyl-β-m-Tolyl-γ-Allylhydantoin in mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig gelöst

und diese Lösung im geschlossenen Rohr sechs Stunden lang im Wasserbade erhitzt wurde. Aus dem Reaktionsprodukt fiel auf Zusatz von Wasser der Körper als ein gelbliches Oel aus, welches nach längerem Stehen fest wurde. Aus Alkohol umkrystallisiert wurde der Körper in Form derber Nadeln erhalten, die bei 92° schmolzen und in Alkohol, Essigäther und Eisessig leicht löslich, in Wasser aber unlöslich waren.

0,1368 Substanz gaben 0,0796 AgBr = 24,76% Br.
Die Formel $C_{14}H_{17}N_2O_2Br$ verlangt 24,61% Br.

α-Methyl-β-m-Tolyl-γ-Dibrompropylhydantoin:

$$CO\begin{cases} N(C_3H_5Br_2)—CO \\ N(C_7H_7)\quad\quad —CH\cdot CH_3 \end{cases} = C_{14}H_{16}N_2O_2Br_2.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 2,4 g α-Methyl-β-m-Tolyl-γ-Allylhydantoin in etwa 25 ccm Eisessig gelöst und 8 g einer 20%igen Lösung von Brom in Eisessig in Absätzen hinzugefügt. Dieser Zusatz geschah unter Kühlung beider Lösungen mit Eis, um den Eintritt von Brom in den Benzolkern zu vermeiden, was bei gewöhnlicher Temperatur eingetreten wäre. Durch Hinzufügung von Wasser trat eine milchige Trübung ein und der Körper schied sich als eine harzartige, grünlich braune Masse ab. Durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser wurde der Körper schließlich aus verdünntem Alkohol in Form sehr feiner Nadeln erhalten, die bei 85° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser unlöslich waren.

0,0836 Substanz gaben 0,0780 AgBr = 39,70% Br.
Die Formel $C_{14}H_{16}N_2O_2Br_2$ verlangt 39,60% Br.

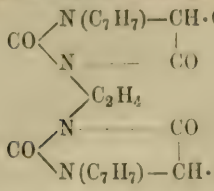
α-Methyl-β-m-Bromtolyl-γ-Dibrompropylhydantoin:

$$CO\begin{cases} N(C_3H_5Br_2)—CO \\ N(C_7H_6Br)—CH\cdot CH_3 \end{cases} = C_{14}H_{15}N_2O_2Br_3.$$

Diese Verbindung wurde erhalten, indem 2,4 g α-Methyl-β-m-Tolyl-γ-Allylhydantoin in etwa 25 ccm Eisessig gelöst und dieser Lösung 16 g einer 20%igen Lösung von Brom in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur in Absätzen hinzugefügt wurden. Auf Zusatz von Wasser schied sich der Körper milchig aus, setzte sich dann bald ölig ab und wurde nach einigem Stehen fest. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wurde er in Form gut ausgebildeter Nadeln erhalten, die bei 89° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser unlöslich waren.

0,1332 Substanz gaben 0,1550 AgBr = 49,58% Br.
Die Formel $C_{14}H_{15}N_2O_2Br_3$ verlangt 49,68% Br.

Di-(α-Methyl-β-m-Tolyl-)γ-Aethylenhydantoin:



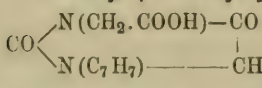
$= C_{24}H_{26}N_4O_4.$

Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 3,8 g α-Methyl-β-m-Tolylhydantoin und 1,9 g Aethylenbromid in 44 ccm alkoholischer ½ N.-Kalilauge gelöst und diese Lösung vier Stunden lang im Autoklaven im Wasserbade erhitzt wurde. Das dabei ausgeschiedene Bromkalium wurde abfiltriert und dem Filtrat Wasser zugefügt, wodurch sich der Körper ölig abschied. Es war nicht möglich, ihn krystallinisch zu bekommen. Er ist in Alkohol, Essigäther und Eisessig leicht, in Aether weniger löslich, in Wasser unlöslich.

0,0870 Substanz gaben 0,2112 CO_2 = 66,20% C und 0,0460 H_2O = 5,87% H.

Berechnet für die Formel $C_{24}H_{26}N_4O_4$:	Gefunden:
C = 66,36	66,20%
H = 5,99	5,87 „.

α-Methyl-β-m-Tolylhydantoinessigsäure:



$= C_{13}H_{14}N_2O_4.$

1,5 g Monochloressigsäure und 3 g α-Methyl-β-m-Tolylhydantoin wurden in 60 ccm alkoholischer ½ N.-Kalilauge gelöst und diese Lösung fünf Stunden lang im Kolben am Steigerohr auf dem Wasserbade erwärmt. Das abgeschiedene Chlorkalium wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der weiße krystallinische Rückstand wurde in heißem Wasser gelöst, filtriert und das Filtrat mit Salzsäure versetzt, wodurch sich der Körper als ein weißliches Oel ausschied, das aus alkoholhaltigem Wasser krystallinisch in Form von derben Nadeln erhalten wurde, die bei 148° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser schwerer löslich waren.

1. 0,1284 Substanz gaben 0,2808 CO_2 = 59,64% C und 0,0588 H_2O = 5,09% H.

2. 0,1412 Substanz gaben bei 756 mm Druck und 16° C. = 13 ccm N = 0,01508 N = 10,68% N.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{14}N_2O_4$:	Gefunden:
C = 59,54	59,64%
H = 5,34	5,09 „
N = 10,68	10,68 „.

Das Baryumsalz der α-Methyl-β-m-Tolylhydantoinessigsäure wurde dadurch erhalten, daß eine alkoholisch-wässerige Lösung derselben mit angeschlämmtem Baryumkarbonat zehn Minuten lang gekocht, dann filtriert und das Filtrat eingedampft wurde. Der krystallinische Rückstand wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und so das Salz in nadelförmigen Krystallen erhalten, die in Wasser und Eisessig leicht, in Aether, Essigäther und Alkohol schwerer löslich waren.

1. 0,1642 des Baryumsalzes verloren bei 105° = 0,0090 H_2O = 5,48% H_2O.

Hieraus berechnet sich der Krystallwassergehalt zu zwei Molekülen, da die Formel $(C_{13}H_{13}N_2O_4)_2Ba + 2\,H_2O$ = 5,18% H_2O verlangt

2. 0,1098 des getrockneten Salzes gaben 0,0382 $BaSO_4$ = 20,45% Ba. Die Formel $(C_{13}H_{13}N_2O_4)_2Ba$ verlangt 20,78% Ba.

α-Methyl-β-m-Tolylhydantoinessigsäureamid:

$$CO\begin{cases} N(CH_2\cdot CONH_2)-CO \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ N(C_7H_7)\text{———}CH\cdot CH_3 \end{cases} = C_{13}H_{15}N_3O_3.$$

Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 2 g α-Methyl-β-m-Tolylhydantoin und 1,2 g Monochloracetamid in 20 ccm alkoholischer ½ N.-Kalilauge gelöst und diese Lösung drei Stunden lang auf dem Wasserbade im Kolben am Steigerohr erhitzt wurde. Das abgeschiedene Chlorkalium wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Es hinterblieb ein weißer krystallinischer Rückstand, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert in Form von Täfelchen erhalten wurde, die bei 159° schmolzen und in Alkohol, Essigäther und Eisessig löslich, in Wasser unlöslich waren.

1. 0,1520 Substanz gaben 0,3340 CO_2 = 59,93% C und 0,0852 H_2O = 6,22% H.

2. 0,0946 Substanz gaben bei 766 mm Druck und 24° C. = 13,5 ccm N = 0,01526 N = 16,13% N.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{15}N_3O_3$:	Gefunden:
C = 59,77	59,93%
H = 5,74	6,22 „
N = 16,09	16,13 „.

α-p-Toluididopropionylharnstoff:

$$NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot CH(NHC_7H_7)\cdot CH_3 = C_{11}H_{15}N_3O_2.$$

6 g Brompropionylharnstoff wurden mit 6,5 g p-Toluidin und etwa 60 ccm Alkohol auf dem Wasserbade in einem Kolben am Steigerohre eine Stunde lang erwärmt. Beim Verdampfen des Alkohols schieden sich Krystalle von bromwasserstoffsaurem p-Toluidin aus.

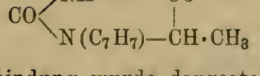
Durch Zusatz von Wasser gingen dieselben in Lösung, während sich der p-Toluididopropionylharnstoff ausschied. Derselbe wurde abgesogen, gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es wurden so tafelförmige Krystalle erhalten, die bei 160° schmolzen und in Alkohol, Essigäther und Eisessig leicht, in Aether schwer löslich, in Wasser unlöslich waren.

1. 0,2086 Substanz gaben 0,455 CO_2 = 60,00% C und 0,1228 H_2O = 6,59% H.

2. 0,1580 Substanz gaben bei 752 mm Druck und 24° C. = 26,5 ccm N = 0,02939 N = 18,60% N.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{15}N_3O_2$:	Gefunden:
C = 59,73	60,00%
H = 6,78	6,59 „
N = 19,00	18,60 „.

α-Methyl-β-p-Tolylhydantoin:



$= C_{11}H_{12}N_2O_2$.

Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 24 g Brompropionylharnstoff mit 15 g p-Toluidin in einem Kolben über freiem Feuer zusammengeschmolzen wurden. Es trat dabei eine Entwickelung von Ammoniak ein. Nach dem Erkalten wurde der erstarrte Inhalt mit salzsäurehaltigem Wasser aufgeweicht, abgesogen und dann in Natronlauge gelöst, wobei ein kleiner Teil eines krystallinischen Körpers ungelöst zurückblieb. Aus der alkalischen Lösung wurde das Hydantoin durch Salzsäure wieder ausgefällt, abgesogen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es wurden so Krystallnadeln erhalten, die bei 173° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser unlöslich waren.

1. 0,1222 Substanz gaben 0,2906 CO_2 = 64,85% C und 0,0644 H_2O = 5,85% H.

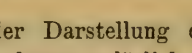
2. 0,1537 Substanz gaben bei 754 mm Druck und 22° C. = 19,5 ccm N = 0,02181 N = 14,13% N.

Berechnet für die Formel $C_{11}H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:
C = 64,70	64,85%
H = 5,88	5,85 „
N = 13,72	14,13 „.

Das Kaliumsalz des α-Methyl-β-p-Tolylhydantoins wurde erhalten, indem 3 g desselben in 30 ccm alkoholischer ½-Normal-Kalilauge gelöst wurden. Aus der eingeengten Lösung krystallisierte es in Form von feinen Nadeln aus, die zu Häufchen zusammengelagert waren.

Der bei der Darstellung des α-Methyl-β-p-Tolylhydantoins erhaltene in Natronlauge unlösliche Körper wurde aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Durch seine Krystallform, seinen Schmelzpunkt (255°) und die Analyse wurde er als α-β-p-Ditolylharnstoff erkannt.

α-Methyl-β-p-Tolyl-γ-Methylhydantoin:



$= C_{12}H_{14}N_2O_2.$

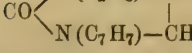
Eine Lösung von 2 g α-Methyl-β-p-Tolylhydantoin und 2 g Methyljodid in 20 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge wurde im Autoklaven fünf Stunden lang im Wasserbade erhitzt, und das Reaktionsprodukt eingedampft. Es hinterblieb ein öliger Rückstand, der durch Zusatz von Wasser bald fest wurde. Derselbe wurde abgesogen und mit Wasser gewaschen. Der Körper wurde dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und so in Form derber Nadeln erhalten, die bei 96° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser unlöslich waren.

1. 0,1198 Substanz gaben 0,2916 CO_2 = 66,38% C und 0,0688 H_2O = 6,38% H.

2. 0,0980 Substanz gaben bei 764 mm Druck und 13° C. = 10,6 ccm N = 0,01259 N = 12,84% N.

Berechnet für die Formel $C_{12}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
C = 66,05	66,38%
H = 6,42	6,38 „
N = 12,84	12,84 „.

α-Methyl-β-p-Tolyl-γ-Aethylhydantoin:



$= C_{13}H_{16}N_2O_2.$

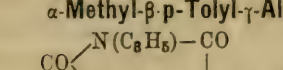
Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 2 g α-Methyl-β-p-Tolylhydantoin und 2 g Aethyljodid in 20 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge gelöst und diese Lösung im Kolben am Steigrohr auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Nach etwa drei Stunden war die Umsetzung beendet. Die Flüssigkeit wurde eingedampft und der krystallinische Rückstand mit Wasser aufgenommen. Dadurch schied sich der Körper zunächst ölig ab, wurde aber bald fest. Er wurde abgesogen, gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert in Form von Blättchen erhalten, die bei 86° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser aber unlöslich waren.

1. 0,1238 Substanz gaben 0,3053 CO_2 = 67,25% C und 0,0746 H_2O = 6,69% H.

2. 0,1272 Substanz gaben bei 754 mm Druck und 19,5° C. = 13,7 ccm N = 0,01558 N = 12,24% N.

Berechnet für die Formel $C_{18}H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:
C = 67,24	67,25%
H = 6,89	6,69 „
N = 12,07	12,24 „.

α-Methyl-β-p-Tolyl-γ-Allylhydantoin:



$= C_{14}H_{16}N_2O_2$.

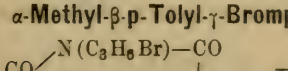
6 g α-Methyl-β-p-Tolylhydantoin wurden in 60 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge gelöst und dieser Lösung 6 g Allyljodid hinzugefügt. Nachdem dieselbe dann im Kolben am Steigerohr drei Stunden lang auf dem Dampfbade erwärmt und die alkalische Reaktion verschwunden war, wurde die Lösung eingedampft. Der krystallinische Rückstand wurde mit Wasser versetzt, wodurch sich der Körper abschied. Derselbe wurde abgesogen, gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert in Form langer Nadeln erhalten, die bei 96° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser unlöslich waren.

1. 0,1612 Substanz gaben 0,4074 CO_2 = 68,92% C und 0,0936 H_2O = 6,45% H.

2. 0,2200 Substanz gaben bei 764 mm Druck und 17° C. = 22,5 ccm N = 0,02625 N = 11,93% N.

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:
C = 68,85	68,92%
H = 6,55	6,45 „
N = 11,47	11,93 „.

α-Methyl-β-p-Tolyl-γ-Brompropylhydantoin:



$= C_{14}H_{17}N_2O_2Br$.

Dieser Körper wurde dargestellt, indem 1 g α-Methyl-β-p-Tolyl-γ-Allylhydantoin mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig im Ueberschuß im geschlossenen Rohr im Wasserbade erhitzt wurde. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser versetzt, wodurch sich der Körper in öligen Tropfen ausschied. Nach einigen Stunden wurde er fest. Er wurde dann abgesogen, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert in Form von Nadeln erhalten, die bei 85° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser unlöslich waren.

0,1034 Substanz gaben 0,0598 AgBr = 24,60% Br.
Die Formel $C_{14}H_{17}N_2O_2Br$ verlangt 24,61% Br.

α-Methyl-β-p-Tolyl-γ-Dibrompropylhydantoin:

$$CO\begin{cases}N(C_8H_5Br_2)—CO\\ N(C_7H_7)———CH\cdot CH_3\end{cases} = C_{14}H_{16}N_2O_2Br_2.$$

2,4 g α-Methyl-β-p-Tolyl-γ-Allylhydantoin wurden in etwa 25 ccm Eisessig gelöst und 8 g einer 20%igen Lösung von Brom in Eisessig in Absätzen hinzugegeben. Der Körper wurde darauf durch Zusatz von Wasser zur Ausscheidung gebracht, abgesogen und aus Alkohol umkrystallisiert. Er wurde so in nadelförmigen Krystallen erhalten, die bei 101° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser unlöslich waren.

0,1260 Substanz gaben 0,1168 AgBr = 39,44% Br.
Die Formel $C_{14}H_{16}N_2O_2Br_2$ verlangt einen Gehalt von 39,60% Br.

α-Methyl-β-p-Tolylhydantoinessigsäure:

$$CO\begin{cases}N(CH_2COOH)—CO\\ N(C_7H_7)———CH\cdot CH_3\end{cases} = C_{13}H_{14}N_2O_4.$$

Die Darstellung dieses Körpers geschah in der Weise, daß eine Lösung von 3 g α-Methyl-β-p-Tolylhydantoin und 1,5 g Monochloressigsäure in 60 ccm alkoholischer ½-Normal-Kalilauge fünf Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Das dabei abgeschiedene Chlorkalium wurde abfiltriert, das Filtrat eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure versetzt. Dadurch schied sich der Körper als ein weißliches Oel aus, das durch Umkrystallisieren aus stark verdünntem Alkohol in Form feiner Nadeln erhalten wurde, die bei 179° schmolzen und in Alkohol, Essigäther, Eisessig und Aether löslich, in Wasser schwer löslich waren.

1. 0,1476 Substanz gaben 0,3212 CO_2 = 59,34% C und 0,0700 H_2O = 5,26% H.

2. 0,1336 Substanz gaben bei 762 mm Druck und 24° C. = 13 ccm N = 0,01461 N = 10,93% N.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{14}N_2O_4$:	Gefunden:
C = 59,54	59,34%
H = 5,34	5,26 „
N = 10,68	10,93 „.

Das Baryumsalz der α-Methyl-β-p-Tolylhydantoinessigsäure wurde erhalten, indem deren alkoholisch-wässerige Lösung mit angeschlämmtem Baryumkarbonat zehn Minuten lang gekocht, filtriert und das Filtrat eingedampft wurde. Der Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert und so daß Salz in nadelförmigen Krystallen erhalten, die in Wasser und Eisessig leicht, in Alkohol schwerer löslich, in Essigäther und Aether unlöslich waren.

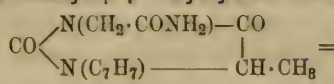
1. 0,1638 Substanz verloren bei 105° = 0,0086 H_2O = 5,25% H_2O.

Hieraus berechnet sich der Kristallwassergehalt zu zwei Molekülen, da die Formel $(C_{18}H_{18}N_2O_4)_2Ba + 2H_2O$ = 5,18% H_2O verlangt.

2. 0,1442 des getrockneten Salzes gaben 0,05009 $BaSO_4$ = 20,42% Ba.

Die Formel $(C_{18}H_{18}N_2O_4)_2Ba$ verlangt 20,78% Ba.

α-Methyl-β-p-Tolylhydantoinessigsäureamid:



$= C_{13}H_{15}N_3O_3$.

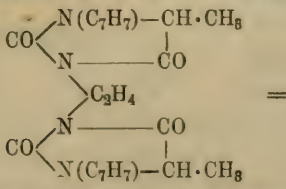
Diese Verbindung wurde dargestellt, indem 1 g α-Methyl-β-p-Tolylhydantoin und 0,6 Monochloracetamid in 10 ccm alkoholischer ½ N.-Kalilauge gelöst, und diese Lösung drei Stunden lang auf dem Wasserbade im Kolben am Steigerohr erhitzt wurde. Das ausgeschiedene Chlorkalium wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der krystallinische Rückstand wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und der Körper so in Form von Nadeln erhalten, die bei 205° schmolzen und in Alkohol und Eisessig leicht, in Aether und Essigäther schwer löslich, in Wasser aber unlöslich waren.

1. 0,1640 Substanz gaben 0,3608 CO_2 = 60% C und 0,0836 H_2O = 5,66% H.

2. 0,1150 Substanz gaben bei 762 mm Druck und 26° C. = 16,6 ccm N = 0,01847 N = 16,06% N.

Berechnet für die Formel $C_{13}H_{15}N_3O_3$:	Gefunden:
C = 59,77	60,00%
H = 5,74	5,66 „
N = 16,09	16,06 „.

Di-(α-Methyl-β-p-Tolyl-)-γ-Aethylenhydantonin:



$= C_{24}H_{26}N_4O_4$.

2,4 g α-Methyl-β-p-Tolylhydantoin und 0,94 g Aethylenbromid wurden in 29 ccm alkoholischer ½ N.-Kalilauge gelöst und diese Lösung vier Stunden lang auf dem Wasserbade im Kolben am Steigerohr erhitzt. Das ausgeschiedene Bromkalium wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Durch Zusatz von Wasser zu dem Rückstand wurde der Körper zunächst als ein Oel erhalten, welches aber bald fest wurde und aus Alkohol umkrystallisiert in feinen Nadeln erhalten wurde, die bei 173° schmolzen und in Essigäther, Eisessig und Alkohol löslich, in Aether und Wasser unlöslich waren.

0,0866 Substanz gaben 0,2110 CO_2 = 66,45 % C und 0,0454 H_2O = 5,82 % H.

Berechnet für die Formel $C_{24}H_{26}N_4O_4$:	Gefunden:
C = 66,36	66,45 %
H = 5,99	5,82 „.

Daß in der Tat die dargestellten Verbindungen Derivate des Phenyl- respektive des o-m-p-Tolylhydantoins sind, wurde durch die Verseifung des α-Methyl-β-Phenyl-γ-Aethylhydantoins bewiesen. Es wurden hierzu 3 g dieses Hydantoins in einem Kolben mit ca. 100 g Wasser angeschüttelt, Aetzkali im Ueberschuß hinzugefügt und diese Mischung der Destillation unterworfen. Das alkalisch reagierende Destillat wurde in verdünnter Salzsäure aufgefangen unter öfterem Ersatz der abdestillierten Flüssigkeit. Nach ungefähr sechsstündiger Destillation war die Verseifung beendigt, das Destillat wurde bis auf eine geringe Menge eingedampft, filtriert und mit Platinchlorid versetzt, wodurch sich orangegelbe Blättchen von Aethylaminplatinchlorid ausschieden. Dieselben wurden abgesogen und mit Alkohol gewaschen.

Die Platinbestimmung dieses Aethylaminplatinchlorids ergab 38,91 % Pt.
0,0956 desselben gaben 0,0372 Pt = 38,91 % Pt.
Die Formel $(C_2H_5NH_2HCl)_2PtCl_4$ verlangt 38,94 % Pt.

Der Rückstand im Kolben wurde vorsichtig mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, wobei eine Gasentwickelung stattfand, und sich dann ein weißer Körper ausschied, der aus heißem Wasser umkrystallisiert in Form farbloser Blättchen erhalten wurde, die bei 162° schmolzen und sich als α-Anilidopropionsäure erwiesen.

Die Spaltung des α-Methyl-β-Phenyl-γ-Aethylhydantoins vollzieht sich nach der Gleichung:

$$CO\begin{cases} N(C_2H_5)-CO \\ N(C_6H_5)-CH\cdot CH_3 \end{cases} + 3\,KOH =$$

$$C_2H_5NH_2 + K_2CO_3 + CH_3CH(NHC_6H_5)COOK.$$

Es ist also durch diese Spaltung mit Kalilauge Aethylamin und Anilidopropionsäure erhalten worden und dadurch die Richtigkeit der für die Hydantoine angenommenen Konstitution bewiesen.

Berichtigung.

Scopolinplatinchlorid l. S. 562: $(C_8H_{18}NO, HCl)_2PtCl_4 + H_2O$ statt $(C_8H_{18}NO_2, HCl)_2PtCl_4 + 2\,H_2O$.

Verzeichnis

über Band 243 des Archivs der Pharmazie (Jahrgang 1905).

I. Autorenverzeichnis.

B.

Beckurts, H., Einwirkung von Brom auf Strychnin 493.
Beckurts, H. und Frerichs, G., Angosturabasen 470.
Beckurts, H., s. auch Frerichs, G. und Frerichs, H.
Berendes, J., Silphion der Alten 430.
Bergmann, W., siehe Tschirch, A. 641.
Bruns, D., Kondensationsprodukte der Opiansäure 49.
Derselbe, Tarkoninmethyljodid und seine Beziehungen zu Cotarnin und Hydrocotarnin 57.

C.

Christofoletti, U., s. Tschirch, A. 443.

E.

Echtermeier, P., Aetherisches Oel von Achillea nobilis 238.

F.

Feldhaus, J., Quantitative Untersuchungen über die Verteilung des Alkaloids in den Organen von Datura Stramonium 328.
Frerichs, G., Qualitativer Nachweis der Salpetersäure durch die Diphenylaminreaktion 80.
Derselbe, siehe Beckurts, H. 470.
Frerichs, G. und Hollmann, M., Beiträge zur Kenntnis der Aryl-Hydantoine 684.
Frerichs, H. und Rodenberg, G., Elektrolytische Bestimmung kleiner Arsenmengen 348.
Dieselben, Zusammensetzung unreifer Erbsen und konservierter Erbsen 675.

G.

Gadamer, J., Ueber die Konstitution der Pseudoammoniumbasen mit Berücksichtigung der Alkaloide (Berberin und verwandte Basen) 12.
Derselbe, Einwirkung von Amylalkohol auf Chloraläthylalkoholat 30.
Derselbe, Ueber das Berberin 31.
Derselbe, Kondensation der Pseudoammoniumbasen mit Hydroxylamin und p-Dimethylamidoanilin 43.
Derselbe, Corydalisalkaloide 147.
Derselbe, siehe auch Bruns, D. 49, 57; Haars, O. 154, 165.
Gaze, R., Notiz über Harnstoff 78.
Derselbe, siehe E. Schmidt 559.
Goldschmiedt, G., Kondensationsprodukte der o-Aldehydokarbonsäuren 296.
Greuel, G., Georg Kirchen's Leipziger Herbar von 1600—1606 654.

H.

Haars, O., Alkaloide der oberirdischen Teile von Corydalis cava und Corydalis solida 154.
Derselbe, Untersuchungen über die Konstitution des Corydalins 165.
Hartwich, C., Zur Kenntnis einiger technisch und pharmazeutisch verwendeter Gallen 584.
Derselbe, Nachtrag 640.
Hellström, A., Ueber einen weißen Perubalsam 218.
Hoffbauer, R., siehe Tschirch, A. 399.
Holdermann, K., Ueber Quecksilberoxycyanid 600.
Derselbe, Weitere Bemerkungen über den antiseptischen Wert des Hydrargyrum oxycyanatum 673.
Hollmann, M., siehe Frerichs, G. 684.

I.

Itallie, L. van, Thalictrum aquilegifolium, eine Blausäure liefernde Pflanze 553.

J.

Jouck, K., Blausäureabspaltende Glykoside der Kirschlorbeerblätter und der Faulbaumrinde 421.

K.

Kiliani, H., Ueber Digitonin 5.
Kircher, A., Mydriatisch wirkende Alkaloide einiger Daturaarten 309.

M.

Mai, C. und Rath, C., Bestandteile der Früchte von Copaivera Mopane 426.
Müller, O., siehe Tschirch, A. 114, 133, 141.

N.

Nöll, Ph, siehe Rupp, E. 1.

O.

Oesterle, O. A., Chrysophansäure 434.

P.

Paul, siehe Tschirch, A. 249.

R.

Rath, C., siehe Mai, C. 426.
Rodenberg, G., siehe Frerichs, H. 348, 675.
Rößler, E., siehe Rupp, E. 104.
Rosenthaler, L., Pentosenreaktionen von Saponinen 247.
Derselbe, Ueber das Saponin der weißen Seifenwurzel 496.
Rupp, E., Titrimetrische Bestimmung der Ameisensäure 69.
Derselbe, Jodsäure als jodoxydimetrisches Reagens 98.
Derselbe, Titrimetrische Bestimmung des Quecksilbers 300.
Derselbe, Titrimetrische Bestimmung und Trennung von Cyaniden, Rhodaniden und Chloriden 458.
Derselbe, Gehaltsbestimmungen des Quecksilbercyanids 468.
Derselbe und Nöll, Ph, Bestimmung des Quecksilbers in organischen Quecksilberverbindung. 1.
Derselbe und Rößler, E, Titrimetrische Bestimmung von Ammonsalzen mit Alkalihypobromit 104.

S.

Schaer, Ed., Einfluß alkalischer Substanzen auf Vorgänge der spontanen Oxydation 198.
Schellens, W., Verhalten von pflanzlichen und tierischen Textilstoffen zu Metallsalz 617.
Schereschewski, E., s. Tschirch, A. 358, 378.
Schmidt, E, Versuche zur Synthese des Ephedrins 73.
Derselbe, Mydriatisch wirkende Alkaloide einiger Solanaceen 303.
Derselbe, Scopolamin und Scopolin 559.
Derselbe und Gaze, R, Nachweis von Holzgeist enthaltendem Spiritus in Tinkturen etc. 555.
Schmidt, E, s. auch Gaze, R. 78; Kircher, A. 309; Feldhaus, J. 328.
Scholtz, M., Titrimetrische Bestimmung der Chlorate und Bromate 353.
Derselbe, Bestimmung der Schwefelsäure auf jodometrischem Wege 667.
Schroeder, A., Zur Kenntnis einiger ausländischer Fette und Oele 628.
Stevens, A. B., siehe Tschirch, A. 504.

T.

Thomae, C., Keton-Ammoniakverbindungen 291.
Derselbe, Methyläthylketonammoniak 294.
Derselbe, Diäthylketonammoniak 393.
Derselbe, Benzophenonammoniak 395.
Tschirch, A., Ueber den Harzfluß 81.
Derselbe und Müller, O., Ueber die Guttapercha von Deutsch-Neu-Guinea 114.
Dieselben, Die Albane und das Fluavil der Sumatraguttapercha 133.
Dieselben, Die Albane des Mikindani-Kautschuks aus Deutsch-Ostafrika 141.
Tschirch, A. u. Paul, Euphorbium 249.
Tschirch, A. u. Schereschewski, E., Ueber Balata 368.
Dieselben, Ueber das sog. Chicle-Gummi 378.
Tschirch, A., und Hoffbauer, R., Studien über die Aloe 399.
Tschirch, A. u. Christofoletti, U., Rhaponticwurzel 443.
Tschirch, A. und Stevens, A. B., Ueber den Japanlack (Ki-urushi) 504.
Tschirch, A. und Bergmann, W., Ueber die Heerabol-Myrrha 641.

II. Sachverzeichnis.

A.

Aceton aus Thalictrum aquilegifol. 554.
—, Nachweis in Tinkturen, Spiritus etc. 555.
Achillea nobilis, ätherisches Oel 238; — Terpenalkohol 239; — Cineol 240; — Terpen 241; — Borneol 244; — blaufärbender Bestandteil 245.
Achras Sapota, Chicle-Gummi 378.
Aepfelsäure des Euphorbium 266.
Akridinjodmethylat 44.
Alban, siehe Guinea-Guttapercha; Sumatra-Guttapercha; Mikindani-Kautschuk; Balata; Chicle-Gummi.
Aldehydokarbonsäuren-o, Kondensationsprodukte 296.
Alkalihypobromit, zur Titration von Ammonsalzen 104.
Aloe, seltenere Sorten 399; Aloine 399; — Aloinrot 407; — Anthraglukoside 413; — Harze 415; — Resinotannole 419; — Oxydation der Tannole 420.
Aloeharze 415.
Aloeresitannole 419.
Aloin, spontane Oxydation 207.
— -Barbados 402.
— -Curaçao 403.
— -Jaferabad 402.
— -Zansibar 399.
Aloinrot 407; — Curaloinrot 407; — Nataloinrot 409; — Spektren 412.
Ameisensäure, titrimetrische Bestimmung 69; — Reinigung 70.
—, titrimetrische Bestimmung mit Jodsäure 102.
Ammoniak, Titration 111.
Ammoniumchlorid, Titration 111.
Ammoniumkarbonat, Titration 110.
Ammoniumnitrat, Titration 109.
Ammoniumsulfat, Titration 105.
Ammonsalze, Titration mit Alkalihypobromit 104.
Angosturabasen 470; — Cusparin 474; — Bromcusparin 476; — Chlorcusparin 480; — Verhalten gegen Jod 480; — Aethylcusparin 481; — Pyrocusparin 484; — Gallipidin 485; — Bromgallipidin 487; — Alkylgallipidin 487.
Anthraglukoside der Aloe 413.
— der Rhaponticwurzel 453.
Arsen, elektrolytische Bestimmung kleiner Mengen 348.
Arsenige Säure, Titration mit Jodsäure 99.
Arylhydantoine 684; Anilidopropionylharnstoff 686; α-Methyl-β-Phenylhydantoin 687; —, — -γ-Methylhydantoin 688; —, — -γ-Aethylhydantoin 689; —, — -γ-Allylhydantoin 690; —, — -γ-Brompropylhydantoin 690; —, — -γ-Dibrompropylhydantoin 691; — -β-Bromphenyl-γ-Dibromphenylhydantoin 691; — -β-Phenylhydantoinessigsäure 691: — Amid 692; Di(α-Methyl-β-Phenyl)-γ-Aethenhydantoin 693; α-Methyl-β-o-Tolylhydantoin 694; —, — -γ-Methylhydantoin 695; —, — -γ-Aethylhydantoin 695; —, — -γ-Allylhydantoin 696; —, — -γ-Brompropylhydantoin 696; —, — -γ-Dibrompropylhydantoin 696; Di(α-Methyl-β-o-Tolyl)γ-Aethylenhydantoin 697; α-Methyl-β-o-Tolylhydantoinessigsäure 697; — Amid 698; α-m-Toluidopropionylharnstoff 699; α-Methyl-β-m-Tolylhydantoin 699; —, — -γ-Methylhydantoin 700; —, — -γ-Aethylhydantoin 700; —, — -γ-Allylhydantoin 701; —, — -γ-Brompropylhydantoin 701; —, — -γ-Dibrompropylhydantoin 702; —, β-m-Bromtolyl-γ-Dibrompropylhydantoin 702; Di(α-Methyl-β-m-Tolyl-)γ-Aethylenhydantoin 703; α-Methyl-β-m-Tolylhydantoinessigsäure 703; — Amid 704; α-p-Toluidopropionylharnstoff 704; α-Methyl-β-p-Tolylhydantoin 705; —, — -γ-Methylhydantoin 706; —, — -γ-Aethylhydantoin 706; —, — -γ-Allylhydantoin 707; —, — -γ-Brompropylhydantoin 707; —, — -γ-Dibrompropylhydantoin 708; —, — -Hydantoinessigsäure 708; — Amid 709; Di(α-Methyl-β-p-Tolyl-)γ-Aethylenhydantoin 709.
Atropa Belladonna, Alkaloide 307.

B.

Balalban 365.
Balalbanan 373.
Balafluavil 369.
Balagutta 370.
Balata 358; — wasserlösliche Bestandteile 361; — alkohollösliche Bestandteile, Harz 363; — Balalban

365; — Balafluavil 369; — Balagutta 370; — Balalbanan 373; — Cholesterinreaktionen 376.
Barbaloin 402.
Benzophenonammoniak 395.
Berberin 31; — Berberiniumhydroxyd, Berberinal 32; — Spaltung des Berberinals 34; — Oxyberberin 35; — Dihydroberberin 36; — Berberinaloxim 37; — Kondensation des Berberinals mit p-Dimethylamidoanilin 40; — Nachweis der Imidgruppe im Berberinal 40; — Konstitution der Berberinderivate 42.
Berberiniumhydroxyd 32.
Berberinal 32.
Blausäure, siehe Cyanwasserstoff.
Bleinitrat, Verhalten gegen Textilstoffe 625.
Borneol, aus Oel von Achillea nobilis 244.
Brasilin, spontane Oxydation 211.
Bromate, titrimetrische Bestimmung 353.
Bromsäure, als titrimetr. Reagens 103.
Bulbocapnin aus dem Kraut von Corydalis cava und C. solida 156.
Bulbocapningruppe 150.

C.

Calotropis, Gallen 597.
Canarium commune, Harzfluß 90.
Chiclalban 383.
Chiclalbanan 391.
Chiclagutta 389.
Chicle-Gummi 378; — das Gummi 380; — der alkoholische Auszug 381; — Chiclalban 383; — Chiclafluavil 388; — Chiclagutta 389; — Chiclalbanan 391; — Cholesterinreaktionen 391.
Chiclafluavil 388.
Chinolinjodmethylat 44.
Chinon, spontane Oxydation 205.
Chlorate, titrimetrische Bestimmung 353.
Cholesterinreaktionen d. Guinea-Guttapercha 130; — der Sumatra-Guttapercha 137; — des Mikindani-Kautschuk 145; — des Euphorbons 280; — der Balata 376; — des Chicle-Gummi 391.
Chrysarobin, spontane Oxydation 210.
Chrysophansäure 434; — Aether 438.
— aus Rhaponticwurzel 450, 457.
Cirsium, Gallen 599.
Commiphoraarten, Gummiharze 653.
Copaifera Mopane, Bestandteile der Früchte 426.
Corycavingruppe 150.
Corydaldin 193.
Corydalin, Untersuchung über die Konstitution 165; — Darstellung 168; — Oxydation mit Jodlösung 168; — Dehydrocorydalin 170; — Oxim 171; — Kondensationsprodukt mit Dimethylparaphenylendiamin 172; — Versuche zur Spaltung des inaktiven Corydalins 174; — Oxydation des Corydalins mit HNO_3 180; — Corydinsäure 180; — Methylester 183; — — Hydrochlorid 184; — — Platindoppelsalz, Goldsalz 185; — Einwirkung von starker Jodwasserstoffsäure 186; — Reduktion 187; — weitere Oxydationsprodukte des Corydalins 188; — Corydilsäure 189; — m-Hemipinsäure 193; — Oxydation mit Kaliumpermanganat 193; — Corydaldin 193; — Resultate 196.
Corydalisalkaloide 147; — Einteilung 146; — physiologische Wirkung 149; — Corydalingruppe 149; — Corycavingruppe 150; — Bulbocapningruppe 150; — Beziehung des Corydalins zum Berberin 153.
Corydalis cava, Alkaloide der oberirdischen Teile 154.
— solida, Alkaloide der oberirdischen Teile 156.
Corydilsäure 189.
Corydinsäure 180.
Cotarnin 60; — Oxydation zu Tarkoninmethyljodid 64.
Curaloin 403.
Curaloinrot 407.
Cusparin 474; — Einwirkung von Brom 478; — Einwirkung von Chlor und von Jod 480; — Einwirkung von Alkyljodiden 481; — Verhalten in der Kalischmelze 483; — Pyrocusparin 484.
Cyanide, titrimetrische Bestimmung und Trennung 458.
— + Rhodanide, Bestimmung 463.
— + Rhodanide + Chloride, Bestimmung 466.
Cyanwasserstoff, aus Prunus laurocerasus 425.
— aus Prunus Padus 424.
— aus Thalictrum aquilegif. 554.

D.

Danialbane (Mikindani-Kautschuk) 144.
Datura arborea, Alkaloide 306, 323. — Metel, Alkaloide 303, 309; — Bestimmung 310; — Darstellung 311; — Scopolamin 317. — quercifolia, Alkaloide 306, 320; — Bestimmung 320; — Darstellung 321; — Scopolamin 321; — Hyoscyamin 322. — Stramonium, Alkaloide 306, 324, 328; — Abnahme im Blattstiel 324; — Verteilung des Alkaloids in den verschiedenen Organen 328.
Dehydrocorydalin 170; — Oxim 171; — Kondensationsprodukte 172.
Diäthylketonammoniak 393.
Digitonin 5; — Vorkommen in den Digitalisblättern 7; — amorphes D. 9; — Darstellung 10.
Diphenylamin, zum Nachweis der Salpetersäure 80.
Distylium, Gallen 591.

E.

Eisenchlorid, Verhalten gegen Textilstoffe 620.
Enzym aus Heerabol-Myrrha 651.
Ephedrin, Versuche zur Synthese 73.
Erbsen, Zusammensetzung unreifer und konservierter 675.
Eucalyptus, Gallen 597.
Euphorbinsäure 258.
Euphorbium 249; — Säurezahl, Verseifungszahl 251; — Lösungsversuche 252; — Methylzahl 254; — Säurezahl, Verseifungszahl des Reinharzes 254; — Aschengehalt 255; — Identitätsreaktion 256; — Euphorbinsäure 258; — Euphorboresen 263; — Aepfelsäure 266; — Gummi 268; — Stärke 273; — Euphorbon 273; — das scharfe Prinzip 289.
Euphorbon 273.
Excoecaria, Gallen 595.

F.

Faulbaumrinde, Glykosid 421.
Fette, ausländische 628; — Tangkalakfett 631; — Strychnosöl 633; — Oel von Hevea brasiliensis 636; — Oel von Polygala Senega 638.
Fluavil siehe Guinea-Guttapercha; Sumatra - Guttapercha; Balata; Chicle-Gummi.

G.

Gallen, technisch und pharmazeutisch verwendete 584, 640; — Juniperus 585; — Quercus 585; — Distylium 591; — Jatropha 594; — Excoecaria 595; — Rhus 595; — Terminalia 596; — Eucalyptus, Calotropis, Rhododendron, Salvia 597; — Glechoma 598; — Cirsium 599.
Gallipidin 485; — Einwirkung von Brom 487; — Einwirkung von Halogenalkylen 487; — Einwirkung von Alkylenjodiden 492.
Gallusgerbsäure, spontane Oxydation 202.
Glechoma, Gallen 598.
Grignard'sche Reaktion 20.
Guinalbanan 126.
Guinalbane 122.
Guinfluavile 118.
Guinagutta 127.
Gutta siehe Guttapercha, Balata, Chicle-Gummi.
Guttapercha von Deutsch - Neu-Guinea 114; — Löslichkeitsverhältnisse 116; — Fluavile 118; — α, β-Guinafluavil 119; — Guinalbane 122; — Guinalbanan 126; — Zimmtsäure aus Guinalban 126; — Guinagutta 127; — Phytosterinreaktionen 130. —, -Sumatra siehe Sumatraguttapercha 133.

H.

Harnstoff, Vorkommen in Lycoperdon Bovista 78; — Nichtvorkommen in L. cervinum 79.
Harnstoffe, substituierte, siehe Arylhydantoine 684.
Harzfluß 81; — von Styrax Benzoin 88; — von Canarium commune 90; — von Shorrea stenoptera 92; — — von Toluifera Pereirae und T. Balsamum 92; — von Liquidambar orientalis und styraciflua 93; — Gesetz desselben 94.
Heerabol-Myrrha 641; — ätherlöslicher Teil 644; — Heerabo-Myrrhol 644; — Heeraboresen 646; — ätherunlöslicher Teil 647; — Heerabo-Myrrholol 647; — ätherisches Oel 649; — in Aether und Alkohol unlöslicher Teil 651; — Gummi, Enzym 651; — Bitterstoff 653.
Hemipinsäure-m, aus Corydalin 193.
Herbar von G. Kirchen 654.

Hevea brasiliensis, Oel 636.
Holzgeist, Nachweis in Tinkturen und Spirituspräparaten 555.
Honduroresen 226.
Honduroresinol 227.
Honduroresinotannol 230.
Hydantoine, siehe Arylhydantoine 684.
Hydrargyrum oxycyanatum 600.
— —, antiseptischer Wert 673.
Hydrargyrum salicylicum, Quecksilberbestimmung 1.
— succinimidatum, Quecksilberbestimmung 4.
Hydrocotarnin aus Tarkoninmethyljodid 61; — -bromid 61, 62; — aus Cotarnin 62; — Oxydation mit Jod 62; — Oxydation zu Cotarnin 63.
Hydroscopolidin 571, 575.
Hydroscopolin 534.
Hyoscyamin aus Atropa Belladonna 308; — aus Datura quercifolia 322.

I.

Iminobenzophenon 395.

J.

Jafaloin 402.
Japanlack 504; — das Harz 516; — alkohollöslicher Teil 516; — Oxyurushin 517; — alkoholunlösl. Teil 525; — die giftige Substanz (Lackgift) 526; — das Gummi und die Laccase 532; — die Oxydase 535.
Jod, Verhalten gegen Textilstoffe 626.
Jodometrische Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure 667.
Jodsäure, als jodoxydimetrisches Reagens 98; — für arsenige Säure 99; — für Rhodanwasserstoff 101; — für Ameisensäure 102.
Juniperus, Gallen 585.

K.

Kaliumbromat, titrimetrische Bestimmung 357.
Kaliumchlorat, titrimetrische Bestimmung 353.
Kaliumdichromat, Verhalten gegen Textilstoffe 625.
Kaliumnitrat, Verhalten gegen Textilstoffe 627.
Kautschuk-Mikindani siehe Mikindani-Kautschuk 141.
Kautschukharze 146.
Keton-Ammoniakverbindungen 291; — Methyläthylketonammoniak 294; — Diäthylketonammoniak 393; — Benzophenonammoniak 395.
Kirchen's Herbar von 1600—1606 654.
Kirschlorbeerblätter, Glykosid 425.
Ki-urushi 504.
Krystallviolett 47.

L.

Laccase 532.
Lackgift 526.
Lackgummi 532.
Lackkrankheit 526.
Lacksäure 515.
Lepidadenia Wight., Fett 631.
Liquidambar orient., Harzfluß 93.
— styraciflua, Harzfluß 93.
Lycoperdon Bovista, Vorkommen von Harnstoff 78.
Lycoperdon cervinum 79.

M.

Mekonindimethylketon 51; — Einwirkung von Basen 52.
Meta-Hemipinsäure aus Corydalin 193.
Methyläthylketonammoniak 294.
Mikindani-Kautschuk 141; — das Harz 142; — Danialbane 144; — Phytosterinreaktionen 145; — Kautschukharze 146.
Myrrha, Heerabol-, s. Heerabol-Myrrha 641.
Myrrhol, Heerabo-, 644.
Myrrholol, Heerabo-, 647.

N.

Nataloinrot 409.

O.

Oele, Fette, ausländische 628.
Opiansäure, Kondensationsprodukte derselben 49; — Opiansäuredarstellung 50; — Mekonindimethylketon 51; —, — Einwirkung von Basen 52; — Einwirkung von Aceton 53; — Einwirkung von Aceton auf den Methylester 54; — Einwirkung von Chloroform 56.
Oxyberberin 35.
Oxydase des Japanlacks 535; — Verhalten gegen Reagentien 549.
— — der Myrrha 652.
Oxydasen, pflanzliche 539.

Oxydation, spontane; Einfluß alkalischer Substanzen 198; — Gallusgerbsäure 202; — Pyrogallol 203; — Chinon 205; — Aloin 207; — Brasilin 211; — Chrysarobin 210.
Oxyurushin 516.

P.

Pentosenreaktion der Saponine 247.
Perubalsam, weißer 218; — Zimmtsäure 225; — Honduroresen 226; — Honduroresinol 227; — Styresinol 229; — Honduroresinotannol 230; — Terpen 233; — Zimmtalkohol 234; — Phenylpropylalkohol 235; — Vergleich mit Peru- und Tolubalsam 236.
Phenylakridinjodmethylat 45; — Kondensation mit p-Dimethylamidoanilin 45; — — mit Hydroxylamin 46; — — mit Aceton 47.
Phenylpropylalkohol, aus weißem Perubalsam 235.
Phytosterinreaktion der Guinea-Guttapercha 130.
— der Sumatraguttapercha 137.
— des Mikindanikautschuks 145.
— s. auch Cholesterinreaktionen.
Polygala Senega, Oel 638.
Protopin, Nichtvorkommen in dem Kraut von Corydalis 152.
Prunus Laurocerasus, Glykosid 424.
— Padus, Glykosid 421.
Pseudoammoniumbasen, Konstitution mit Berücksichtigung der Alkaloide 12; — Chinolin 14; — Cotarnin 16; — Hydrohydrastinin 17; — Oxyhydrohydrastinin 17; — Berberinal 20; — Grignard'sche Reaktion 20.
—, Kondensation mit Hydroxylamin und p-Dimethylamidoanilin 43; — Chinolinjodmethylat 44; — Akridinjodmethylat 44; — Phenylakridinjodmethylat 45; — Krystallviolett 47.
Pyridin aus Scopolin 567.
Pyridinmethylchlorid 582; — Goldsalz 583; — Platinsalz 583.
— aus Scopolin 581.
Pyrogallol, spontane Oxydation 203.

Q.

Quecksilber, Bestimmung in organischen Quecksilberverbindungen 1; — Bestimmung in Hydrarg. salicyl. 2; — Bestimmung in Hydrarg. succinimidat. 4.
Quecksilberbestimmung, titrimetrische 300.
Quecksilberoxycyanid 600; — Zusammensetzung 602; — Darstellung 606; — Eigenschaften 609; — Verhalten gegen Jodkalium etc. 609; — Handelspräparate 611; — therapeutischer Wert 614, 673.
—, Bestimmung 468, 603.
—, Wert als Antiseptikum 673.
Quecksilbersalze, Verhalten gegen Textilstoffe 623.
Quercus, Gallen 585.

R.

Rhaponticin 445, 456.
Rhaponticwurzel 443; — Rhaponticin 445; — Rhapontigenin 446; — freie Oxymethylanthrachinone 449; — Chrysophansäure 450; — Tetrahydromethoxychrysophanol 451; — Anthraglukoside 453; — Tetrahydromethylchrysophanol 454.
Rhapontigenin 446.
Rhodanwasserstoff, Titration mit Jodsäure 101.
Rhodanide, titrimetrische Bestimmung und Trennung 460.
— + Cyanide, Bestimmung 463.
— + Cyanide + Chloride, Bestimmung 466.
Rhododendron, Gallen 597.
Rhus, Gallen 595.

S.

Salpetersäure, Nachweis durch Diphenylamin 80.
Salvia, Gallen 597.
Saponin der weißen Seifenwurzel 496; — Acetylierung 500; — Spaltung 501; — Zucker 502.
Saponine, Pentosenreaktion 247.
Schwefelsäure, gebundene, Bestimmung auf jodometrischem Wege 667.
Scopolamin aus Datura Metel 305, 317; — aus D. quercifolia 321.
Scopolin und Scopolamin 559; — Verhalten gegen Hydroxylamin 561; — Verhalten gegen Phenylhydrazin 563; — Verhalten gegen Benzaldehyd 564; — Methylierung des Scopolins 565; — Verhalten gegen Zinkstaub 566; — Verhalten gegen Brom 567; — Verhalten gegen Jodwasserstoff-

säure 570; — Hydroscopolidin 571; — Verhalten gegen Bromwasserstoffsäure 572; — Hydroscopolin 574; — Hydroscopolidin 575; — Verhalten gegen Wasserstoffsuperoxyd 576; — Verhalten gegen Chromsäure 577; — Pyridinmethylchlorid 580; — Goldsalz 580.
Scopolinplatinchlorid 710.
Seifenwurzel, weiße 496.
Senegawurzel, Oel 638.
Shorrea stenoptera, Harzfluß 92.
Silphion der Alten 430.
Solanaceenalkaloide 303; — Datura Metel 303, 309; — D. arborea 306, 323; — D. quercifolia 306, 320; — D. Stramonium 306, 324, 328; — Atropa Belladonna 306.
Spirituspräparate, Prüfung auf Holzgeist (Aceton) 555.
Strychnin, Einw. v. Brom 493.
Strychnossamen, Fett 633.
Styrax Benzoin, Harzfluß 88.
Styresinol 229.
Styrylamin 78.
Styrylchlorid 75; — Verhalten gegen Trymethylamin 75.
Sumalbane 133—135.
Sumalbaresinole 133—135.
Sumafluavile 133—135.
Sumatraguttapercha 133; — α-Sumalban 133; — β-Sumalban 134; — γ-Sumalban 135; — Phytosterinreaktionen 137; — Zimmtsäure aus Sumalban 134; — Sumafluavil 136.

T.

Tangkalakfett 631.
Tarkoninmethyljodid, Beziehungen zum Cotarnin und Hydrocotarnin 57; — Cotarnin 60; — Hydrocotarnin aus Tarkoninmethyljodid 61; — Hydrocotarninbromid 61, 62; — Hydrocotarnin aus Cotarnin 62; — Oxydation des Hydrocotarnins mit Jod 62; — — zu Tarkoninmethyljodid 64; — Einwirkung von Aceton 66; — Einwirkung von Chloroform 66; — Einwirkung von Schwefelammonium 66; — Tarkoninmethylsulfat 67; — Einwirkung von Kalilauge auf Methyltarkoninhydroxyd 67; — Einwirkung von Hydroxylamin 68.
Terminalia, Gallen 596.
Tetrahydromethylchrysophanol 454.
— oxychrysanol 451.
Textilstoffe, pflanzliche und tierische, Verhalten zu Metallsalzen 617; — Eisenchloridlösung 620; — Quecksilbersalze 623; — Bleinitrat 625; — Kaliumdichromat 626; — Jodlösung 626; — Kaliumnitrat 627.
Thalictrum aquilegifol., Blausäure liefernd 553.
Tinkturen, Prüfung auf Holzgeist (Aceton) 555.
Toluifera Balsamum, Harzfluß 92.
— Pereirae, Harzfluß 92.
Trimethylamin - Styrylchlorid 75; — Golddoppelsalz, Platindoppelsalz 75; — Dibromid 76; — Bromhydrin 76; — Reduktionsprodukt 77.

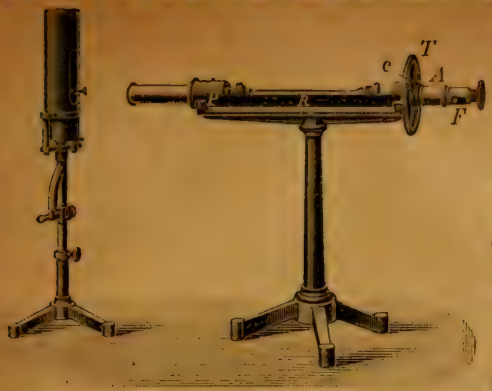
U.

Urishinsäure 515.

Z.

Zanaloin 399.
Zimmtalkohol aus weißem Perubalsam 234.
Zimmtsäure aus Guinea-Guttapercha 126.
— aus Sumatra-Guttapercha 134.
— aus weißem Perubalsam 225.

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C.



Halbschatten-Mitscherlich zur Harnanalyse.

Polarisations-Apparate
zur Harnanalyse,
Spektroskope
zur Blutuntersuchung und andere wissenschaftliche Instrumente für
Laboratoriumsgebrauch.

Preislisten kostenlos!

Franz Schmidt & Haensch

Berlin S. 42, Prinzessinnenstr. 16

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.

ICHTHYOL.

Der Erfolg des von uns hergestellten speziellen Schwefelpräparats hat viele sogenannte Ersatzmittel, wie z. B. **Litol**, **Isarol**, **Petrosulfol**, **Trasulfan**, **Thiolin**, **Ichthammon** etc. etc., hervorgerufen, welche nicht identisch mit unserem Präparat sind und welche obendrein unter sich verschieden sind, wofür wir in jedem einzelnen Falle den Beweis antreten können. Da diese angeblichen Ersatzpräparate anscheinend unter Mißbrauch unserer Markenrechte auch manchmal fälschlicherweise mit

Ichthyol

oder

Ammonium sulfo-ichthyolicum

gekennzeichnet werden, trotzdem unter dieser Kennzeichnung nur unser spezielles Erzeugnis, welches einzig und allein allen klinischen Versuchen zugrunde gelegen hat, verstanden wird, so bitten wir um gütige Mitteilung zwecks gerichtlicher Verfolgung, wenn irgendwo tatsächlich solche Unterschiebungen stattfinden.

Ichthyol-Gesellschaft
Cordes, Hermanni & Co.
Hamburg.

Chemische Fabrik Cotta

E. HEUER

COTTA-DRESDEN

empfiehlt als zuverlässigste Anaesthetica

Aether pro narcosi | **Marke E. H.**
Chloroform. puriss. |

Zu beziehen durch die Medizinal-Drogenhäuser.

Originalprodukte „Heyden“

von uns in die Medizin eingeführt:

Salicylsäure. salicylsaures Natrium. salicylsaures Wismut, Salol. Solveol, **Creosotal, Duotal,** Xeroform. Orphol. Itrol, Collargol. Acoin. Salocreol, Calodal etc.

Neu:

Salit, billiges, reiz- und geruchloses Einreibemittel gegen rheumatische Schmerzen aller Art.

Calomelol und **Unguentum Heyden,**

gegen Syphilis, von Geheimrat *Neisser*, Breslau, als diskreter Ersatz der grauen Salbe empfohlen, auch als diskretes Antiparasitikum.

Novargan, das reizloseste Antigonorrhoikum unter den Silberpräparaten. Außerordentlich schnell wirkend.

Wir fabrizieren in bester Qualität **Acetylsalicylsäure,** in Substanz und als leicht zerfallende Tabletten, Guajakol. Benzonaphtol. Hexamethylentetramin. Bismut. subnitr. etc.

Verkauf durch den Gross-Drogenhandel.

Chemische Fabrik von Heyden, Radebeul-Dresden.

Caesar & Loretz, Halle a. S.,

Spezialhandlung für vegetabilische Drogen.

Pulverisir- und Schneide-Anstalt mit Dampfbetrieb.

Spezialitäten:

Ergotin Fromme.

Jungclaussen's Bandwurmmittel.

Folia Digitalis purp. titrat. pulv. T = 5,0
Tinctura Digitalis. T = 5,0
Tinctura Strophanthi. T = 1,0

mit physiologisch festgestellten, gleichmäßig dauernden Wirkungswerten, nach Dr. C. Focke, Marke C. & L.

Druck von Denter & Nicolas, Berlin C., Neue Friedrichstrasse 43.

New York Botanical Garden Library
3 5185 00274 5519